

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年5月10日 (10.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/36533 A1

(51) 国際特許分類⁷: C07C 33/44, C07D 313/06, 307/77, 317/42, 307/30, 339/06, C08F 24/00, 32/00, G03F 7/039

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/09530

(22) 国際出願日: 2001年10月31日 (31.10.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2000-331602
2000年10月31日 (31.10.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上慶三 (INOUE, Keizo) [JP/JP]; 〒671-0203 兵庫県姫路市飾東町大釜62 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 後藤幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒530-0044 大阪府大阪市北区東天満2丁目7番16号 マスダビル 202 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

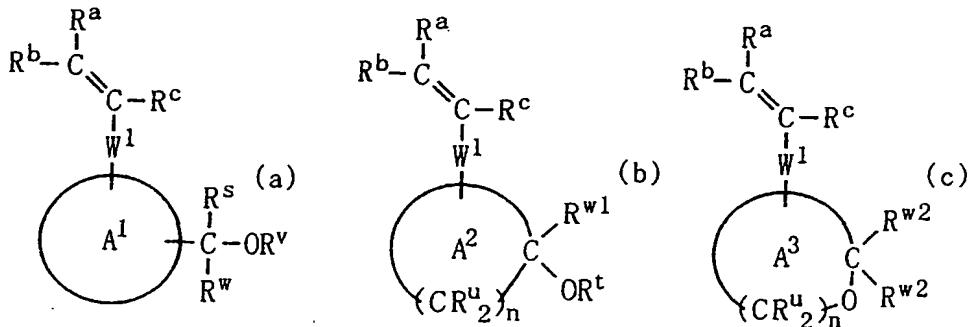
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: MONOMERS HAVING ELECTRON-WITHDRAWING GROUPS AND PROCESSES FOR PREPARING THE SAME

(54) 発明の名称: 電子吸引性基含有単量体及びその製造法



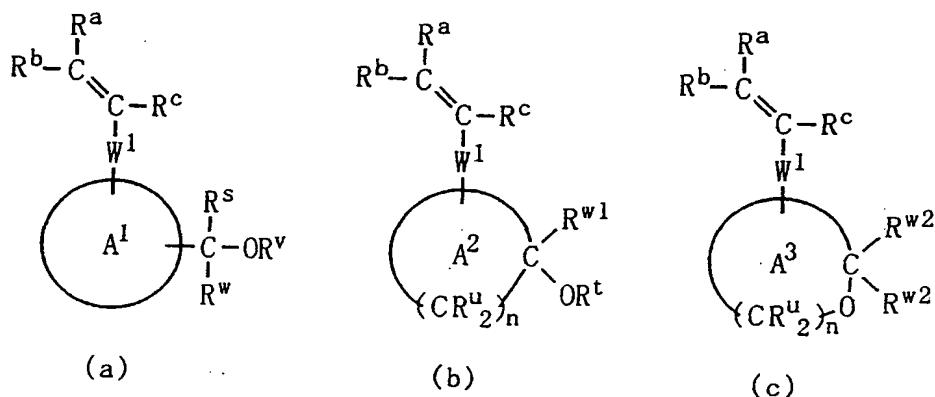
(57) Abstract: Monomers having electron-withdrawing groups, as represented by the general formula (a), (b) or (c), wherein A¹, A², and A³ are each a ring; R^a, R^b, R^c, and R^u are each independently hydrogen or an organic group; at least one of R^s, R^w, and R^v, at least one of R^t and R^{w¹}, and at least one of the two R^{w²}'s are each an electron-withdrawing group, and the others are each hydrogen or an organic group; W¹ is a single bond or a connecting group; and n is an integer of 2 to 25, with the proviso that two or more of R^a, R^b, R^c, R^s, R^t, R^u, R^v, R^{w¹}, R^{w²}, W¹, and the constituent carbon atoms of A¹, A², and A³ may be united to form a ring. The electron-withdrawing group defined for R^s, R^t, R^v, R^{w¹}, and R^{w²} is a fluorine-containing group or the like. The monomers are useful as raw material in producing polymers for photoresists.

WO 02/36533 A1

[統葉有]

(57) 要約:

本発明の電子吸引性基含有単量体は、下記式 (a)、(b) 又は (c)
)



(式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^s 、 R^w 及び R^v のうち少なくとも1つ、 R^t 及び R^{w1} のうち少なくとも1つ、2つの R^{w2} のうち少なくとも1つは、それぞれ電子吸引基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 n は2～25の整数を示す。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^s 、 R^t 、 R^u 、 R^v 、 R^w 、 R^{w1} 、 R^{w2} 、 W^1 、 A^1 環を構成する炭素原子、 A^2 環を構成する炭素原子、 A^3 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)で表される。前記 R^s 、 R^t 、 R^v 、 R^w 、 R^{w1} 、 R^{w2} における電子吸引性基は、例えばフッ素原子含有基である。この単量体はフォトトレジスト用高分子化合物の原料として有用である。

明細書

電子吸引性基含有単量体及びその製造法

5 技術分野

本発明は感光性樹脂等の機能性高分子のモノマーとして有用な新規な電子吸引性基含有単量体とその製造法、及び該電子吸引性基含有単量体の中間体とその製造法に関する。本発明は、また、前記電子吸引性基含有単量体から得ることのできるフォトレジスト用高分子化合物、感光性樹脂組成物、パターン形成方法及び半導体の製造方法に関する。

10

背景技術

アダマンタン骨格、アダマンタン骨格に近似の3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン骨格、ノルボルネン骨格、ノルボルネン骨格に近似の2-オキサビシクロ[3.2.1^{1,5}]-6-オクテン骨格等の橋かけ環骨格を有する化合物は、非芳香族性であり且つリジッドであるなど立体的に特殊な環構造を有していることから種々の機能を発現しうる。そのため、これらの化合物は感光性樹脂などの高機能性の要求される分野で注目されている。一方、フッ素原子は、その電気的特性等により分子に特殊な機能、例えば耐水性、撥水性、耐薬品性、機械的強度、摺動性等を付与しうることから、フッ素原子を含有する有機化合物の研究も盛んに行われている。

20

しかしながら、重合性基を有するアダマンタン骨格等の橋かけ環骨格にフッ素原子やフッ素原子含有基を結合させ、橋かけ環骨格の有する機能とフッ素原子のもたらす機能とを併有させることによってより高機能化した重合性化合物はほとんど知られていない。また、これらに限らず

25

、フッ素原子含有基などの電子吸引性基を有し且つ重合性を有する環式化合物の高機能性が特に感光性樹脂の分野で注目されており、新規な電子吸引性基含有単量体の出現が期待されている。

また、より微細なパターンを高精度で形成することのできるフォトトレジスト用高分子化合物、感光性樹脂組成物、パターン形成方法及び半導体の製造方法が求められている。

発明の開示

従って、本発明の目的は、電子吸引性基と重合性基とを備えた新規な環式骨格を有する単量体と、その製造法を提供することにある。

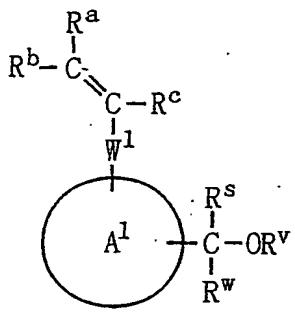
本発明の他の目的は、アダマンタン骨格等の橋かけ環骨格にフッ素原子含有基が結合し且つ重合性基を有する新規なフッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物（単量体）とその製造法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記の新規な環式骨格を有する単量体を製造する上で有用な合成中間体とその製造法を提供することにある。

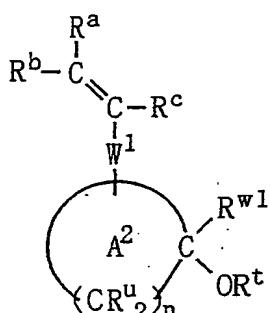
本発明の他の目的は、極めて微細なパターンを高い精度で形成できるフォトトレジスト用高分子化合物、感光性樹脂組成物、パターン形成方法及び半導体の製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため銳意検討した結果、アダマンタン骨格や3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン骨格等の環式基にフッ素原子含有基等の電子吸引性基が結合し、且つエチレン性二重結合を有する新規な電子吸引性基含有単量体を合成することに成功するとともに、該電子吸引性基含有単量体から高感度の得られるフォトトレジスト用高分子化合物を製造できることを見いだし、本発明を完成した。

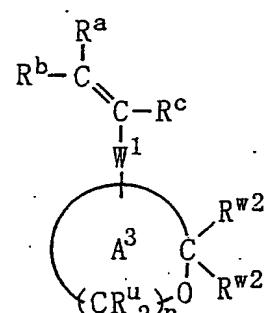
すなわち、本発明は、下記式（a）、（b）又は（c）



(a)



(b)



(c)

5

(式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d は、同一又は異なるて、水素原子又は有機基を示す。 R^s 、 R^w 及び R^v のうち少なくとも1つ、 R^t 及び R^{w1} のうち少なくとも1つ、2つの R^{w2} のうち少なくとも1つは、それぞれ電子吸引基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 n は2～25の整数を示す。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^s 、 R^t 、 R^u 、 R^v 、 R^w 、 R^{w1} 、 R^{w2} 、 W^1 、 A^1 環を構成する炭素原子、 A^2 環を構成する炭素原子、 A^3 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成してもよい)で表される電子吸引性基含有単量体を提供する。

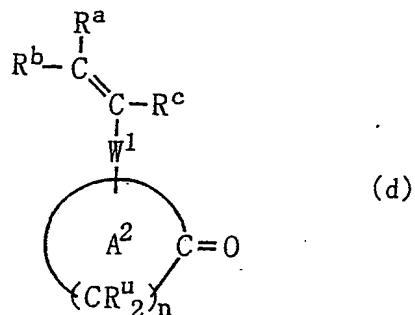
10

15

20

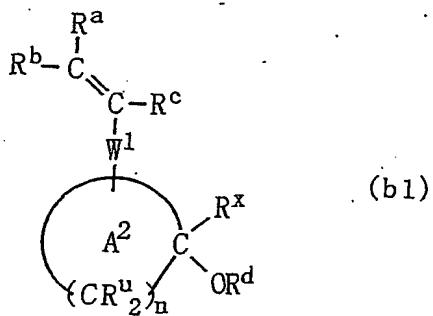
前記 R^s 、 R^t 、 R^v 、 R^w 、 R^{w1} 、 R^{w2} における電子吸引性基として、フッ素原子含有基などが挙げられる。前記環 A^1 、環 A^2 又は環 A^3 は、例えば 5 ~ 7 員の炭素環又は含酸素複素環を少なくとも含む单環又は橋かけ環である。前記電子吸引性基含有单量体は、環 A^1 、環 A^2 又は環 A^3 を含む炭素数 7 ~ 15 の橋かけ環骨格を有していてもよい。

本発明は、また、下記式 (d)



(式中、A²は環を示し、R^a、R^b、R^c及びR^uは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。W¹は単結合又は連結基を示し、nは2～25の整数を示す。R^a、R^b、R^c、R^u、W¹、A²環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

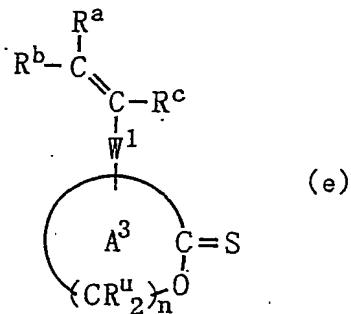
10 15 で表されるエチレン性二重結合を有する環状ケトンとフッ素試薬とを反応させるか、又は式 (d) で表されるエチレン性二重結合を有する環状ケトンとフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式 (b1)



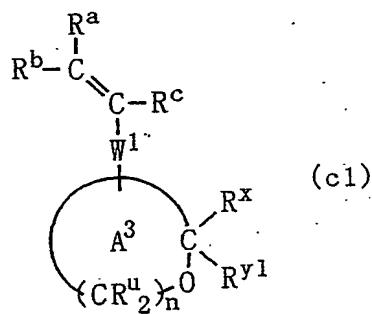
(式中、R^xはフッ素原子含有基を示し、R^dは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。A²、R^a、R^b、R^c、R^u、W¹、nは前記に同じ。R^a、R^b、R^c、R^u、W¹、A²環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

25 で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有单量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有单量体の製造法を提供する。

本発明は、さらに、下記式 (e)



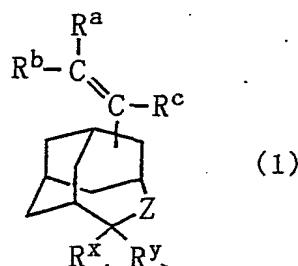
(式中、 A^3 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^u は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 n は2
10 ～25の整数を示す。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 A^3 環を構成する炭素
原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)
で表されるエチレン性二重結合を有する環状チオエステルとフッ素試薬
とを反応させて、下記式 (c1)



20 (式中、 R^x 、 R^y1 はフッ素原子含有基を示す。 A^3 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、
 R^u 、 W^1 、 n は前記に同じ。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 A^3 環を構成す
る炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ること
とを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

25 本発明は、また、前記式 (e) で表される環状チオエステル骨格を有
する単量体を提供する。

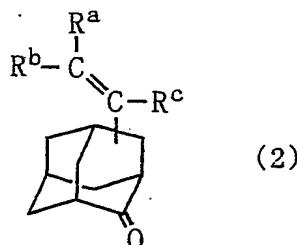
本発明の電子吸引性基含有単量体には、下記式（1）



（式中、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。Zは単結合又は酸素原子を示す。Zが単結合のとき、R^xはフッ素原子含有基を示し、R^yは-O-R^d基を示す。R^dは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。Zが酸素原子のとき、R^x及びR^yはフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有してもよい）

で表される化合物が含まれる。

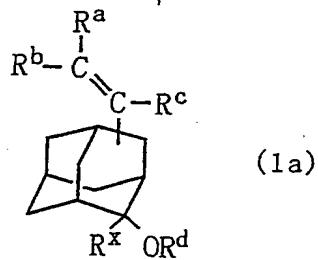
15 本発明は、また、下記式（2）



（式中、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有してもよい）

25 で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体とフッ素試薬とを反応させるか、又は式（2）で表されるエチレン性二重結合を

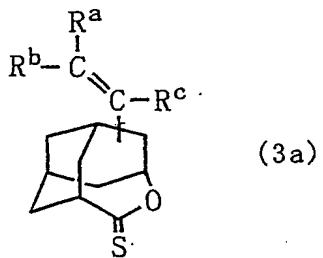
有するアダマンタノン誘導体とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式 (1a)



(式中、R^a、R^b及びR^cは前記に同じ。R^dは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。R^xはフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

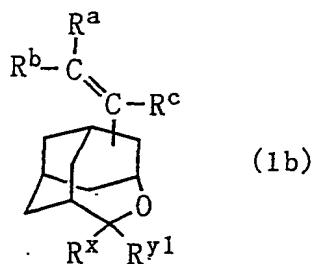
10 で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有アダマンタン誘導体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

本発明は、さらに、下記式 (3a)



20 (式中、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

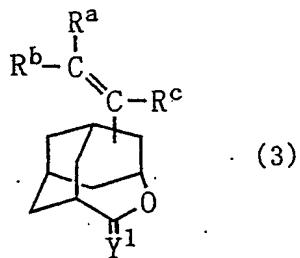
25 で表されるエチレン性二重結合を有する 3-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{4,8}] ウンデカン-2-チオン誘導体とフッ素試薬とを反応させて、下記式 (1b)



(式中、R^a、R^b及びR^cは前記に同じ。R^x及びR^{y1}はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン誘導体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

10 本発明は、さらにまた、前記式(2)で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体を提供する。

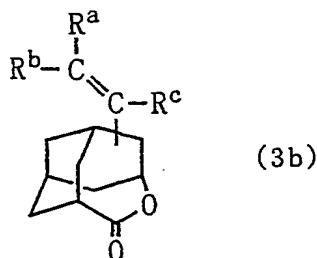
本発明は、また、下記式(3)



(式中、Y¹は酸素原子又は硫黄原子を示す。R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン誘導体を提供する。

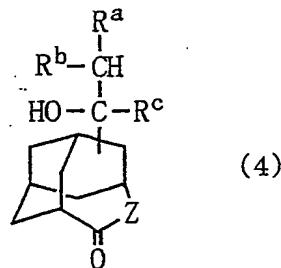
25 本発明は、さらに、下記式(3b)



(式中、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

10 で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン誘導体を硫黄化剤と反応させて、前記式(3a)で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-チオン誘導体を得ることを特徴とする3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-15-2-チオン誘導体の製造法を提供する。

本発明は、さらにまた、下記式(4)

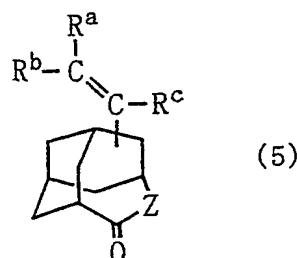


(式中、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。Zは単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物を脱水反応に付

して、下記式 (5)

5

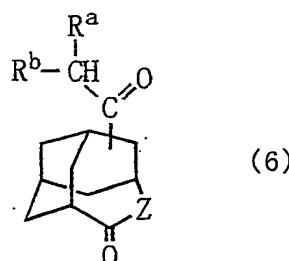


(式中、R^a、R^b及びR^cは前記に同じ。Zは単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)で表されるエチレン性二重結合を有する橋かけ環式化合物を得ることを特徴とするエチレン性二重結合を有する橋かけ環式化合物の製造法を提供する。

本発明は、また、前記式 (4) で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物を提供する。

本発明は、さらに、下記式 (6)。

15



(式中、R^a及びR^bは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。Zは単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を、還元するか、又は下記式 (9)

(式中、 R^1 は有機基を示し、Mは配位子を有していてもよい金属原子、又は下記式(10)



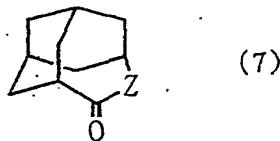
(X^1 はハロゲン原子を示す)

5 で表される基を示す)

で表される有機金属化合物とを反応させて、前記式(4)で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物を得ることを特徴とするヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物の製造法を提供する。

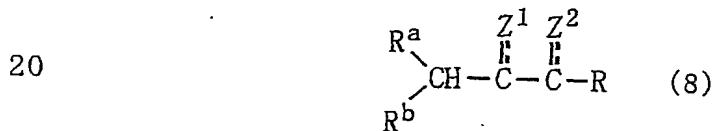
本発明は、さらにまた、前記式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を提供する。

10 本発明は、また、下記式(7)



15 (式中、Zは単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい。但し、少なくとも1つの炭素原子には水素原子が結合している)

で表される橋かけ環式化合物と、(A)下記式(8)

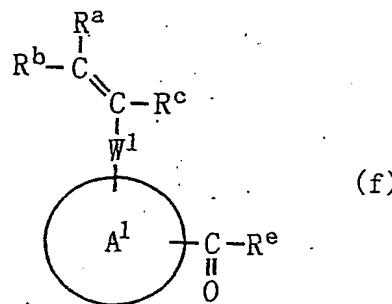


(式中、 R^a 、 R^b 及びRは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 Z^1 及び Z^2 は、同一又は異なって、酸素原子又はヒドロキシル基を示す)

で表される1,2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体、(

B) 酸素、及び (C) (c1) 金属化合物及び (c2) N-ヒドロキシ又は N-オキソ環状イミド化合物から選択された少なくとも 1 種の化合物とで構成されるアシル化剤とを反応させて、前記式 (6) で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を得ることを特徴とするアシル基含有橋かけ環式化合物の製造法を提供する。

本発明は、さらに、下記式 (f)

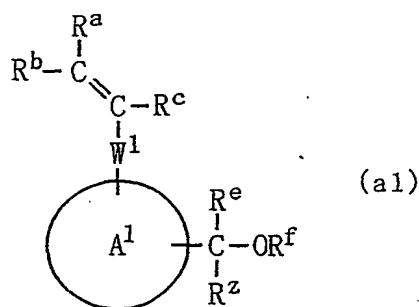


10

(式中、 A^1 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示す。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 W^1 、 A^1 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させるか、又は式 (f) で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式 (a1)。

20 基導入反応に付して、下記式 (a1).

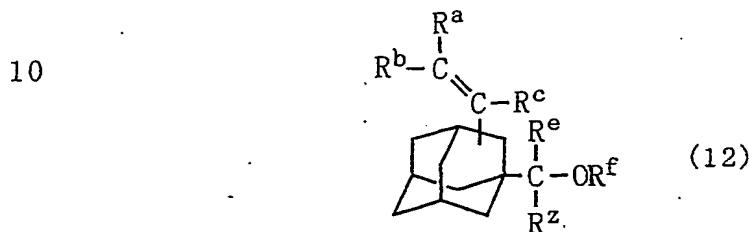


25

(式中、R^aはフッ素原子含有基を示し、R^bは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。A¹、R^a、R^b、R^c、R^d、W¹は前記に同じ。R^a、R^b、R^c、R^d、W¹、A¹環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

5 で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有重合性環式化合物を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

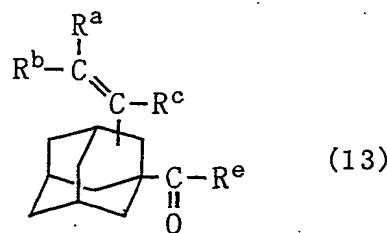
本発明の電子吸引性基含有単量体には、また、下記式(12)



(式中、R^a、R^b、R^c及びR^dは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^e及びR^fは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。R^eは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。R^aはフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表される化合物が含まれる。

20 本発明は、さらにまた、下記式(13)

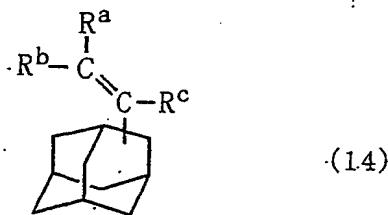


25 (式中、R^a、R^b、R^c及びR^dは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^e及びR^fは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環

を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体とフッ素試薬とを反応させるか、又は式(13)で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、前記式(12)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有アダマンタン誘導体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

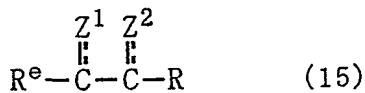
本発明は、また、下記式(14)



(式中、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタン誘導体と、(A1)

下記式(15)



(式中、R^a及びR^bは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。Z¹及びZ²は、同一又は異なって、酸素原子又はヒドロキシル基を示す)

25 で表される1,2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体、(B)酸素、及び(C)(c1)金属化合物及び(c2)N-ヒドロキシ又は

N-オキソ環状イミド化合物から選択された少なくとも1種の化合物とで構成されるアシル化剤とを反応させて、前記式(13)で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体を得ることを特徴とするアシル基含有橋かけ環式化合物の製造法を提供する。

5 本発明は、さらに、前記式(13)で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体を提供する。

本発明の電子吸引性基含有単量体には、また、下記式(16)



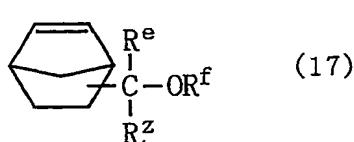
10

15

(式中、Zは単結合又は酸素原子を示す。Zが単結合のとき、R^xはフッ素原子含有基を示し、R^yは-O R^a基を示す。R^aは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。Zが酸素原子のとき、R^x及びR^yはフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有してもよい)

で表される化合物が含まれる。

本発明の電子吸引性基含有単量体には、さらに、下記式(17)



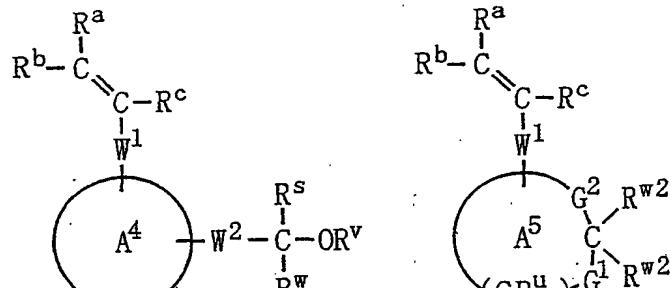
20

(式中、R^eは水素原子又は有機基を示す。R^fは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。R^zはフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有してもよい)

で表される化合物が含まれる。

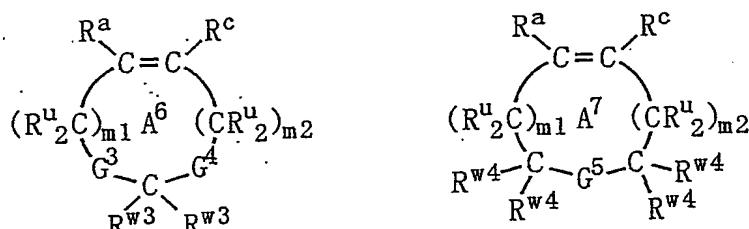
25

本発明は、また、下記式(g)、(h)、(i)又は(j)



(g)

(h)



(i)

(j)

(式中、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u は、 同一又は異なって、 水素原子又は有機基を示す。式 (g) における R^s 、 R^w

15 及び R^v のうち少なくとも 1 つ、式 (h) における 2 つの R^{w2} のうち少なくとも 1 つ、式 (i) における 2 つの R^{w3} のうち少なくとも 1 つ、式 (j) における 4 つの R^{w4} のうち少なくとも 1 つは、それぞれ電子吸引

基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 W^2 は連結基を示す。 n は 2 ~ 25 の整数を示し、 $m1$ 及び $m2$ は

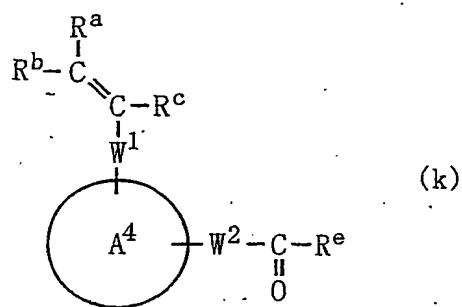
20 それぞれ 0 ~ 2 の整数を示す。 G^1 、 G^3 、 G^4 、 G^5 はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示し、 G^2 は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、 G^1 が酸素原子の場合は G^2 はヘテロ原子からなる連結基である。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^s 、 R^u 、 R^v 、 R^w 、 R^{w2} 、 R^{w3} 、 R^{w4} 、 W^1 、 W^2 、 A^4 環を構成する炭素原子、 A^5 環を構成する炭素原子、 A^6 環を

25 構成する炭素原子、 A^7 環を構成する炭素原子は、それぞれ 2 以上が結合して環を形成していてもよい)

で表される電子吸引性基含有单量体を提供する。

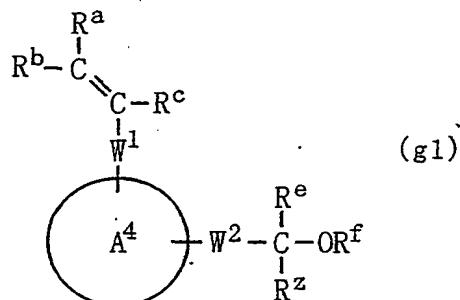
前記 R^s 、 R^v 、 R^w 、 R^{w2} 、 R^{w3} 、 R^{w4} における電子吸引性基として、フッ素原子含有基などが挙げられる。前記環 A^4 又は環 A^5 は、例えば 5 ~ 7 員の炭素環、5 ~ 7 員の含酸素複素環又は 5 ~ 7 員の含硫黄複素環を少なくとも含む单環又は橋かけ環である。前記電子吸引性基含有单量体は、環 A^4 又は環 A^5 を含む炭素数 7 ~ 15 の橋かけ環骨格を有していてもよい。また、前記電子吸引性基含有单量体において、環 A^6 又は環 A^7 は 5 ~ 6 員の含酸素複素環又は 5 ~ 6 員の含硫黄複素環であってもよい。

10 本発明は、さらに、下記式 (k)



(式中、 A^4 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^e は、同一又は異なって水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 W^2 は連結基を示す。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e 、 W^1 、 W^2 、 A^4 環を構成する炭素原子は、それぞれ 2 以上が結合して環を形成していてもよい)

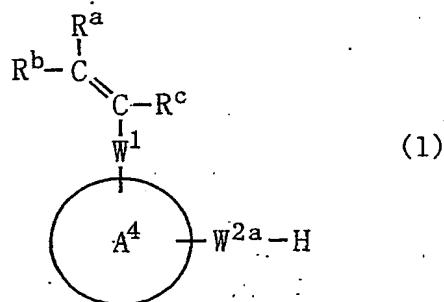
で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させるか、又は式 (k) で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式 (g1)



(式中、R^aはフッ素原子含有基を示し、R^bは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。A⁴、R^a、R^b、R^c、R^e、W¹、W²は前記に同じ。R^a、R^b、R^c、R^e、W¹、W²、A⁴環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)。

10 で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有单量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有单量体の製造法を提供する。

本発明は、さらにまた、下記式(1)



(式中、A⁴は環を示し、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。W¹は単結合又は連結基を示し、W^{2a}は酸素原子又は硫黄原子を示す。R^a、R^b、R^c、W¹、A⁴環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメルカプト基含有環式化合物と、下記式(m)

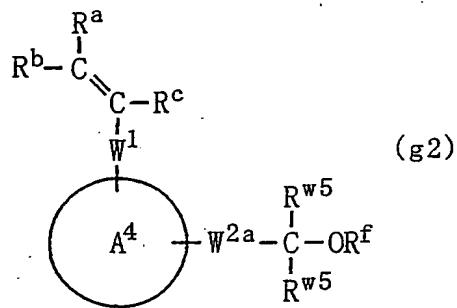


(式中、 R^{w5} はフッ素原子含有基を示す)

で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物とを反応させるか、又は式

(1) で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメルカブト基含有環式化合物と式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニ

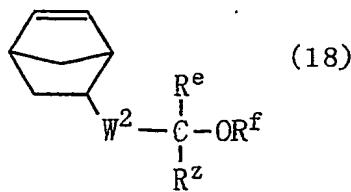
5 ル化合物とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式 (g2)



(式中、 R^e は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 A^4 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^{w5} 、 W^1 、 W^{2a} は前記に同じ。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 W^1 、 A^4 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成してもよい)

15 で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有单量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有单量体の製造法を提供する。

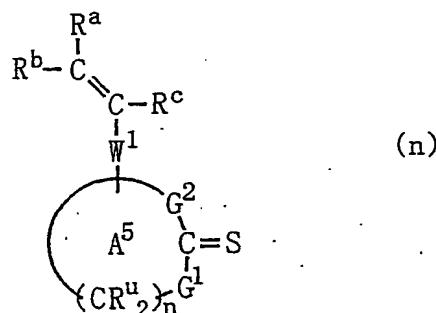
本発明の電子吸引性基含有单量体には、下記式 (18)



(式中、 R^e は水素原子又は有機基を示す。 W^2 は連結基を示す。 R^e は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 R^z はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有してもよい)

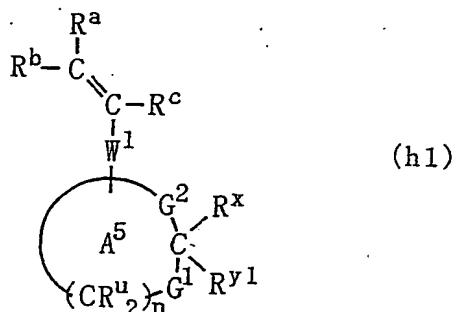
25 で表される化合物も含まれる。

本発明は、また、下記式 (n)



(式中、 A^5 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^u は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 n は2～25の整数を示す。 G^1 はヘテロ原子からなる連結基を示し、 G^2 は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、 G^1 が酸素原子の場合は G^2 はヘテロ原子からなる連結基である。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 A^5 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

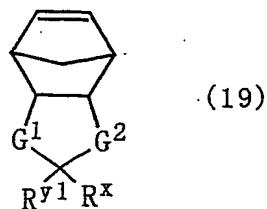
15 で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させて、下記式 (h1)



(式中、 R^x 、 R^{y1} はフッ素原子含有基を示す。 A^5 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 n 、 G^1 、 G^2 は前記に同じ。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 A^5 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

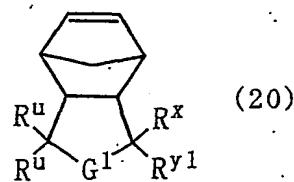
本発明の電子吸引性基含有単量体には、下記式 (19)



(式中、 R^* 、 R^{y1} はフッ素原子含有基を示す。 G^1 はヘテロ原子からなる連結基を示し、 G^2 は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。

10 但し、 G^1 が酸素原子の場合は G^2 はヘテロ原子からなる連結基である。
式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)
で表される化合物も含まれる。

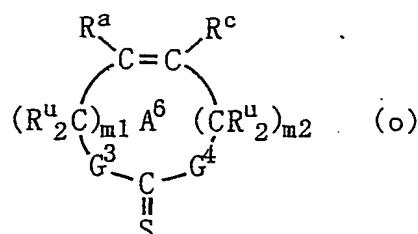
本発明の電子吸引性基含有単量体には、下記式 (20)



(式中、 R^* 、 R^{y1} はフッ素原子含有基を示し、 R^u は水素原子又は有機基を示す。 G^1 はヘテロ原子からなる連結基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

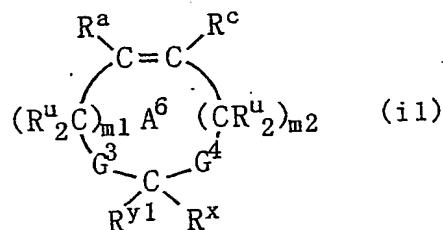
で表される化合物も含まれる。

本発明は、さらに、下記式 (o)



(式中、 A^6 は環を示し、 R^a 、 R^c 及び R^u は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 m_1 及び m_2 はそれぞれ0～2の整数を示す。 G^3 、 G^4 はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示す。 R^a 、 R^c 、 R^u 、 A^6 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成してもよい)

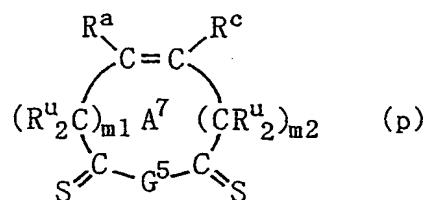
で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させて、下記式(i1)



(式中、 R^x 、 R^y はフッ素原子含有基を示す。 A^6 、 R^a 、 R^c 、 R^u 、 m_1 、 m_2 、 G^3 、 G^4 は前記に同じ。 R^a 、 R^c 、 R^u 、 A^6 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成してもよい)

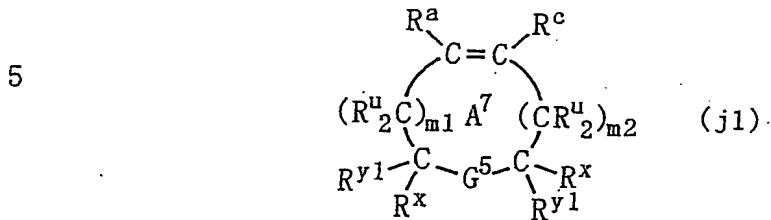
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有单量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有单量体の製造法を提供する。

本発明は、さらにまた、下記式(p)



(式中、 A^7 は環を示し、 R^a 、 R^c 及び R^u は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 m_1 及び m_2 はそれぞれ0～2の整数を示す。 G^5 はヘテロ原子からなる連結基を示す。 R^a 、 R^c 、 R^u 、 A^7 環を構成する

炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していくてもよい)で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させて、下記式(j1)



(式中、R^x、R^{y1}はフッ素原子含有基を示す。A⁷、R^a、R^c、R^u、m¹、m²、G⁵は前記に同じ。R^a、R^c、R^u、A⁷環を構成する炭素原子は10、それぞれ2以上が結合して環を形成していくてもよい)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

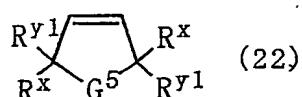
本発明の電子吸引性基含有単量体には、下記式(21)



(式中、R^x、R^{y1}はフッ素原子含有基を示す。G³、G⁴はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していくてもよい)

20 で表される化合物も含まれる。

本発明の電子吸引性基含有単量体には、下記式(22)



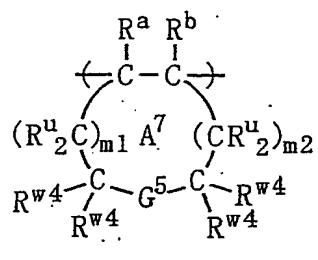
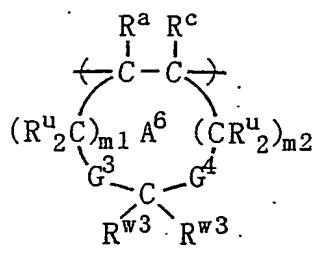
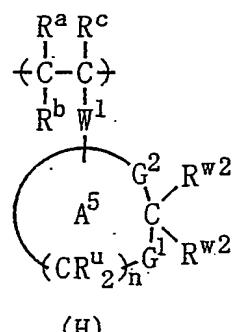
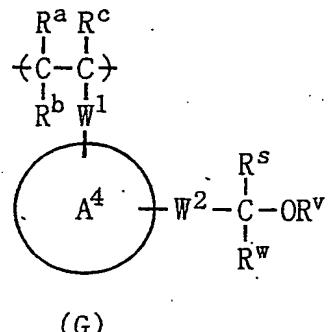
25 (式中、R^x、R^{y1}はフッ素原子含有基を示す。G⁵はヘテロ原子からなる連結基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していくても

よい)

で表される化合物も含まれる。

本発明は、また、下記式 (G)、(H)、(I) 又は (J) で表される繰り返し単位の少なくとも 1 種を含むフォトレジスト用高分子化合物

5 を提供する。



(式中、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。式 (G) における R^s 、 R^w 及び R^v のうち少なくとも 1 つ、式 (H) における 2 つの R^{w2} のうち少なくとも 1 つ、式 (I) における 2 つの R^{w3} のうち少なくとも 1 つ、式 (J) における 4 つの R^{w4} のうち少なくとも 1 つは、それぞれ電子吸引性基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 W^2 は連結基を示す。 n は 2 ~ 25 の整数を示し、 $m1$ 及び $m2$ はそれぞれ 0 ~ 2 の整数を示す。 G^1 、 G^3 、 G^4 、 G^5 はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示し、 G^2 は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、 G^1 が酸素原子の場合は G^2 はヘテロ原子からなる連結基を示す。)

基である。R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h、R^{w2}、R^{w3}、R^{w4}、W¹、W²、A⁴環を構成する炭素原子、A⁵環を構成する炭素原子、A⁶環を構成する炭素原子、A⁷環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

5 本発明は、さらに、前記フォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含む感光性樹脂組成物を提供する。

本発明は、さらにまた、前記感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布する工程、220 nm以下の波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法を提供する。この方法において、露光光としてF₂エキシマーライザー光を用いてもよい。

本発明は、また、前記パターン形成方法によりパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法を提供する。

なお、本明細書において、「単量体」とは、重合反応によってポリマー（重合体）を形成する場合の出発物質であり、ポリマーの単位化合物を意味する。また、「有機基」とは、炭素原子含有基だけでなく、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸基などの非金属原子含有基を含む広い意味で用いる。「フッ素原子含有基」にはフッ素原子も含まれる。R^d等における「ヒドロキシル基の保護基」とは、ヒドロキシル基から誘導可能な官能基を意味し、脱保護が容易な基のみならず脱保護が困難な基も含まれる。「フッ素試薬」とは、フッ素原子だけでなくトリフルオロメチル基などの広くフッ素原子含有基を導入可能な試薬を意味する。

25 発明を実施するための最良の形態

[電子吸引性基含有単量体]

本発明の電子吸引性基含有単量体は、前記式 (a)、(b) 又は (c) で表される。また、本発明の電子吸引性基含有単量体には、前記式 (g)、(h)、(i) 又は (j) で表される単量体も含まれる。

式 (a) で表される電子吸引性基含有単量体（重合性環式化合物）において、環 A¹としては、非芳香族性の炭素環又は複素環が好ましく、特に好ましくは非芳香族性炭素環、非芳香族性酸素原子含有複素環である。非芳香族性炭素環としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環などの単環；アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、デカリン環、ペーヒドロインデン環、ペーヒドロフルオレン環、ペーヒドロアントラセン環、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2. 6}] デカン環、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2. 5}. 1^{7. 10}] ドデカン環などの橋かけ環が挙げられる。非芳香族性酸素原子含有複素環としては、例えば、3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4. 8}] ウンデカン環、2-オキサビシクロ [3. 2. 1^{1. 5}] オクタン環、3-オキサビシクロ [3. 2. 1^{1. 5}] オクタン環、2-オキサビシクロ [2. 2. 2^{1. 4}] オクタン環、6-オキサトリシクロ [3. 2. 1. 1^{3. 8}] ノナン環などが例示される。環 A¹は置換基を有していてもよい。置換基としては後述の有機基や、炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基が挙げられる。

R^a、R^b、R^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。前記有機基としては、特に限定されないが、その代表的な例は、炭化水素基、複素環式基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、シアノ基、ニトロ基などである。

前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、

エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アリルなどの炭素数1～20（好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6）程度の直鎖状又は分岐鎖状の脂5 肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）などが挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロオクチル、シクロデシル、シクロドデシル基などの炭素数3～20（好ましくは炭素数3～15）程度の脂環式炭化水素基（シクロアルキ10 基、シクロアルケニル基等）などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチル基等の炭素数6～14程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

これらの炭化水素基は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子）、オキソ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、ニトロ基、アシル基、シアノ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環式基などを有していてもよい。前記保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基を使用できる。置換基を有する炭化水素基の代表的な例として、クロロメチル基、トリフルオロメチル基などのハロゲン化炭化水素基などが挙げられる。

25 前記複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子

として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、テトラヒドロフラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-ピラン、テトラヒドロピラン、モルホリンなどの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメン、クロマン、イソクロマンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-チオピランなどの6員環、ベンゾチオフェンなどの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジンなどの6員環、インドール、インドリン、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなどの縮合環など）などが挙げられる。これらの複素環式基は、置換基（例えば、前記炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基）を有していてもよい。

前記ハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が含まれる。前記アルコキシカルボニル基として、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。アリールオキシカルボニル基として、例えば、フェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。アシル基には、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基などが挙げられる。

好みしいR^a、R^b、R^cには、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等のC₁₋₁₀脂肪族炭化水素基（特に、C₁₋₄アルキル基）；脂環式炭化水素基（特に、C₃₋₁₅シクロアルキル基又はシクロアルケニル基等）；C₆₋₁₄アリール基；トリフルオロメチル基などのハロゲン化炭化水素基；フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子などが含まれる。

R^a 、 R^b 及び R^c のうち少なくとも1つ、 R^d 及び R^{d-1} のうち少なくとも1つ、2つの R^{d-2} のうち少なくとも1つは、それぞれ電子吸引基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。

電子吸引性基としては、例えば、フッ素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基などのハロゲン化炭化水素基、メトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基、アセチル基などのアシル基、シアノ基、アリール基、1-アルケニル基などが挙げられる。これらの中でも、フッ素原子やトリフルオロメチル基などのフッ素原子含有基が好ましい。有機基としては前記 R^a 、 R^b 、 R^c はにおける有機基と同様のものが例示される。 R^d と R^{d-1} はともに電子吸引性基であるのが好ましい。また、 R^e としては、後述の R^d と同様、ヒドロキシル基の保護基であってもよい。

W^1 は単結合又は連結基を示す。連結基としては、例えば、メチレン基、エチレン基などのアルキレン基；アルケニレン基；フェニレン基などのアリーレン基；エステル結合（-C（=O）-O-）；ケトン基（-C（=O）-）；酸素原子（エーテル結合）；硫黄原子（チオエーテル結合）；これらを複数個連結した2価の基などが挙げられる。 W^1 としては、単結合やエステル結合である場合が多く、特に単結合であるのが好ましい。

前記 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^{d-1} 、 W^1 、 A^1 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していくてもよい。このような環として、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン環、デカリニン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環などの3～20員（好ましくは3～15員、

さらに好ましくは5～15員、特に5～8員)程度の非芳香族性炭素環(シクロアルカン環、シクロアルケン環、橋かけ炭素環)；非芳香族性の酸素原子含有複素環などが挙げられる。これらの環は、置換基(例えば、前記炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基)を有していてもよく、また他の環(非芳香族性環又は芳香族性環)が縮合していてもよい。

環A¹を構成する炭素原子が、R^a、R^b、R^c、R^s、R^v、R^w又はW¹と結合する場合、縮合環が形成される。このような縮合環としては、前記橋かけ環、より具体的には、例えば、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環などの橋かけ環式炭素環；3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン環、2-オキサビシクロ[3.2.1^{1.5}]オクタン環、3-オキサビシクロ[3.2.1^{1.5}]オクタン環、2-オキサビシクロ[2.2.2^{1.4}]オクタン環、6-オキサトリシクロ[3.2.1.1^{3.8}]ノナン環などの橋かけ環式酸素原子含有複素環などが例示される。

W¹が環A¹に結合する位置は特に限定されないが、環A¹が橋かけ環の場合には、橋頭位である場合が多い。

式(a)で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式(a1)で表される化合物が挙げられる。また、より具体的な化合物としては、例えば、式(12)で表されるフッ素原子含有重合性アダマンタン誘導体、式(17)で表されるフッ素原子含有ノルボルネン誘導体などが例示される。

式(b)で表される電子吸引性基含有単量体(重合性環式化合物)において、環A²としては、非芳香族性炭素環、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環などが挙げられる。nは2～25の整数を

示し、好ましくは4～19の整数、さらに好ましくは4～14の整数である。環A²は置換基を有していてもよい。置換基としては前述の有機基や、炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基が挙げられる。

R^a、R^b、R^c、R^uは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。複数のR^uは、それぞれ、同一であってもよく異なっていてもよい。有機基としては、前記と同様である。

好ましいR^a、R^b、R^c、R^uには、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等のC₁₋₁₀脂肪族炭化水素基（特に、C₁₋₄アルキル基）；脂環式炭化水素基（特に、C₃₋₁₅シクロアルキル基又はシクロアルケニル基等）；C₆₋₁₄アリール基；トリフルオロメチル基などのハロゲン化炭化水素基；フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子などが含まれる。R^tとしては、後述のR^tと同様、ヒドロキシル基の保護基であってもよい。

R^{w1}、R^tにおける電子吸引性基、有機基は、前記R^s等における電子吸引性基、有機基と同様である。R^{w1}としては電子吸引性基が好ましく、なかでも、フッ素原子やトリフルオロメチル基などのフッ素原子含有基が好ましい。W¹は前記式（a）の場合と同様である。

前記R^a、R^b、R^c、R^u、R^{w1}、W¹、A²環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい。このような環として、例えば、前記式（a）で表される化合物においてR^a、R^b等の2以上が結合して形成する環と同様のものが例示される。

環A²を構成する炭素原子が、R^a、R^b、R^c、R^u、R^{w1}又はW¹と結合する場合、縮合環が形成される。このような縮合環としては、前記橋かけ環、より具体的には、例えば、アダマンタン環、ノルボルナ²⁵ン環、ノルボルネン環などの橋かけ環式炭素環；3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン環、2-オキサビシクロ[3.2.

$1^{1 \sim 5}$] オクタン環、3-オキサビシクロ [3. 2. 1 $^{1 \sim 5}$] オクタン環、2-オキサビシクロ [2. 2. 2 $^{1 \sim 4}$] オクタン環、6-オキサトリシクロ [3. 2. 1. 1 $^{3 \sim 8}$] ノナン環などの橋かけ環式酸素原子含有複素環などが例示される。

5 W¹が環A²に結合する位置は特に限定されないが、環A²が橋かけ環を形成する場合には、橋頭位である場合が多い。

式 (b) で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式 (b1) で表される化合物が挙げられる。より具体的な例としては、例えば、式 (1a) で表されるフッ素原子含有重合性アダマンタン誘導体、式 10 (16) で表される化合物のうち、Zが単結合、R^γが-O R^δであるフッ素原子含有ノルボルネン誘導体などが例示される。

式 (c) で表される電子吸引性基含有単量体（重合性環式化合物）において、環A³としては、非芳香族性酸素原子含有複素環、例えば、オキサン環、オキセパン環、オキソカン環、オキソナン環、オキセカン環等の6～21員程度の非芳香族性酸素原子含有複素環などが挙げられる。nは2～25の整数を示し、好ましくは4～19の整数、さらに好ましくは4～14の整数である。環A³は置換基を有していてもよい。置換基としては前述の有機基や、炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基が挙げられる。

20 R^a、R^b、R^c、R^dは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。複数のR^dは、それぞれ、同一であってもよく異なっていてもよい。有機基としては、前記と同様である。

好ましいR^a、R^b、R^c、R^dには、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等のC₁₋₁₀脂肪族炭化水素基（特に、C₁₋₄アルキル基）；脂環式炭化水素基（特に、C₃₋₁₅シクロアルキル基又はシクロアルケニル基等）；C₆₋₁₄アリール基；トリフルオロメチル基

などのハロゲン化炭化水素基；フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子などが含まれる。

2つのR^{w2}は、両者が電子吸引性基であるか、又は一方が電子吸引性基、他方が水素原子又は有機基である。電子吸引性基及び有機基は前記5と同様である。2つのR^{w2}はともに電子吸引性基であるのが好ましい。この場合、2つのR^{w2}の電子吸引性基は同一であってもよく異なっていてよい。電子吸引性基としてはフッ素原子やトリフルオロメチル基などのフッ素原子含有基が好ましい。W¹は前記式(a)の場合と同様である。

10 前記R^a、R^b、R^c、R^u、R^{w2}、W¹、A³環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてよい。このような環として、例えば、前記式(a)で表される化合物においてR^a、R^b等の2以上が結合して形成する環と同様のものが例示される。

環A³を構成する炭素原子が、R^a、R^b、R^c、R^u、R^{w2}又はW¹と結合する場合、縮合環が形成される。このような縮合環としては、例えば15、3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン環、2-オキサビシクロ[3.2.1^{1,5}]オクタン環、3-オキサビシクロ[3.2.1^{1,5}]オクタン環、2-オキサビシクロ[2.2.2^{1,4}]オクタン環、6-オキサトリシクロ[3.2.1.1^{3,8}]ノナン環などの20橋かけ環式酸素原子含有複素環などが例示される。

W¹が環A³に結合する位置は特に限定されないが、環A³が橋かけ環を形成する場合には、橋頭位である場合が多い。

式(c)で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式25(c1)で表される化合物が挙げられる。より具体的な例としては、例えば、式(1b)で表されるフッ素原子含有重合性3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン誘導体、式(16)で表される化合物の

うち、Zが酸素原子、R^a及びR^bがフッ素原子含有基であるフッ素原子含有重合性2-オキサビシクロ[3.2.1^{1.5}]オクタン誘導体などが例示される。

前記式(g)で表される電子吸引性基含有単量体(重合性環式化合物)において、環A⁴は式(a)における環A¹と同様であり、R^a、R^b、R^c、R^d、R^w、R^v、W¹は式(a)の場合と同様である。W²における連結基としては、例えば、メチレン基、エチレン基などのアルキレン基；アルケニレン基；フェニレン基などのアリーレン基；エステル結合(—C(=O)—O—)；ケトン基(—C(=O)—)；酸素原子(エーテル結合)；硫黄原子(チオエーテル結合)；—NH—；これらを複数個連結した2価の基などが挙げられる。前記連結基は置換基を有していてもよい。W²としては、エステル結合(—C(=O)—O—)；ケトン基(—C(=O)—)；酸素原子(エーテル結合)；硫黄原子(チオエーテル結合)；—NH—；—CH₂—O—などである場合が多い。

前記R^a、R^b、R^c、R^d、R^w、R^v、W¹、W²、A⁴環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい。このような環としては、前記式(a)においてR^a、R^b、R^c、R^d、R^v、R^w、W¹、A¹環を構成する炭素原子のうち2以上が結合して形成する環と同様のものが挙げられる。

環A⁴を構成する炭素原子が、R^a、R^b、R^c、R^d、R^v、R^w、W¹又はW²と結合する場合、縮合環が形成される。このような縮合環としては、前記橋かけ環、より具体的には、例えば、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環などの橋かけ環式炭素環；3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン環、2-オキサビシクロ[3.2.1^{1.5}]オクタン環、3-オキサビシクロ[3.2.1^{1.5}]オクタン環、2-オキサビシクロ[2.2.2^{1.4}]オクタン環、6-オキサ

トリシクロ [3. 2. 1. 1^{3, 8}] ノナン環などの橋かけ環式酸素原子含有複素環などが例示される。

W¹が環 A⁴に結合する位置は特に限定されないが、環 A⁴が橋かけ環の場合には、橋頭位である場合が多い。W²が環 A⁴に結合する位置は特に限定されない。

式 (g) で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式 (g1) 、 (g2) で表される化合物が挙げられる。また、より具体的な化合物としては、例えば、式 (18) で表されるフッ素原子含有ノルボルネン誘導体などが例示される。

式 (h) で表される電子吸引性基含有単量体（重合性環式化合物）において、環 A⁵は式 (c) における環 A³と同様であり、R^a、R^b、R^c、R^d、R^{w2}、W¹、nは式 (c) の場合と同様である。G¹はヘテロ原子からなる連結基を示し、G²は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、G¹が酸素原子の場合はG²はヘテロ原子からなる連結基である。

前記ヘテロ原子からなる連結基としては、主鎖部分に少なくとも 1 つ（例えば 1 ~ 3 個）のヘテロ原子を含む 2 価の基であればよく、例えば、酸素原子（エーテル結合）、硫黄原子（チオエーテル結合）、-S (=O) -O-、-S (=O) ₂-O-、-NH-、ケイ素原子（-Si-）、-OP (=O) -O-などが挙げられる。これらの中でも、酸素原子（エーテル結合）、硫黄原子（チオエーテル結合）、-S (=O) -O-、-S (=O) ₂-O-などが好ましい。

前記 R^a、R^b、R^c、R^d、R^{w2}、W¹、A⁵ 環を構成する炭素原子は、それぞれ 2 以上が結合して環を形成していくてもよい。このような環としては、前記式 (a) において R^a、R^b、R^c、R^d、R^w、W¹、A¹ 環を構成する炭素原子のうち 2 以上が結合して形成する環と同様のもの

が挙げられる。

環 A⁵を構成する炭素原子が、 R^a、 R^b、 R^c、 R^d、 R^{w2}又は W¹と結合する場合、縮合環が形成される。このような縮合環としては、橋かけ環、より具体的には、例えば、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノル
5 ボルネン環などの橋かけ環式炭素環；3-チアトリシクロ [4. 3. 1
. 1^{4. 8}] ウンデカン環、2-チアビシクロ [3. 2. 1^{1. 5}] オクタン
環、3-チアビシクロ [3. 2. 1^{1. 5}] オクタン環、2-チアビシク
ロ [2. 2. 2^{1. 4}] オクタン環、6-チアトリシクロ [3. 2. 1.
1^{3. 8}] ノナン環などの橋かけ環式硫黄原子含有複素環などが例示され
10 る。

W¹が環 A⁵に結合する位置は特に限定されないが、環 A⁵が橋かけ環の場合には、橋頭位である場合が多い。

式 (h) で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式
(h1) で表される化合物が挙げられる。また、より具体的な化合物とし
15 ては、例えば、式 (19) 、 (20) で表される電子吸引性基を有するノル
ボルネン誘導体などが例示される。

式 (i) で表される電子吸引性基含有単量体（重合性環式化合物）に
おいて、 A⁶としては非芳香族性複素環が好ましく、例えば、ジオキソ
レン環、ジチオレン環などが例示される。R^a、R^c、R^dは式 (c) の
20 場合と同様であり、R^{w3}における有機基、電子吸引性基は、式 (c) の
R^{w2}における有機基、電子吸引性基と同様である。m1及びm2はそれぞれ
0～2の整数を示す。G³、G⁴におけるヘテロ原子からなる連結基とし
ては、前記G¹におけるヘテロ原子からなる連結基と同様のものが例示
される。なかでも、酸素原子（エーテル結合）、硫黄原子（チオエーテ
25 ル結合）、-S (=O) -O-、-S (=O) ₂-O-などが好ましい

前記 R^a 、 R^c 、 R^u 、 R^{w3} 、 A^6 環を構成する炭素原子は、それぞれ 2 以上が結合して環を形成してもよい。このような環としては、前記式 (a) において R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^s 、 R^v 、 R^w 、 W^1 、 A^1 環を構成する炭素原子のうち 2 以上が結合して形成する環と同様のものが挙げられる。

5

式 (i) で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式 (i1) で表される化合物が挙げられる。また、より具体的な化合物としては、例えば、式 (21) で表される電子吸引性基を有する複素環式化合物などが例示される。

10 式 (j) で表される電子吸引性基含有単量体（重合性環式化合物）において、 A^7 としては非芳香族性複素環が好ましく、例えば、オキソレン環、チオレン環などが例示される。 R^a 、 R^c 、 R^u は式 (c) の場合と同様であり、 R^{w4} における有機基、電子吸引性基は、式 (c) の R^{w2} における有機基、電子吸引性基と同様である。 $m1$ 及び $m2$ はそれぞれ 0 ~ 15 2 の整数を示す。 G^5 におけるヘテロ原子からなる連結基としては、前記 G^1 におけるヘテロ原子からなる連結基と同様のものが例示される。なかでも、酸素原子（エーテル結合）、硫黄原子（チオエーテル結合）、 $-S(=O)-O-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ などが好ましい。

前記 R^a 、 R^c 、 R^u 、 R^{w4} 、 A^7 環を構成する炭素原子は、それぞれ 2 以上が結合して環を形成してもよい。このような環としては、前記式 (a) において R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^s 、 R^v 、 R^w 、 W^1 、 A^1 環を構成する炭素原子のうち 2 以上が結合して形成する環と同様のものが挙げられる。

20 式 (j) で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式 (j1) で表される化合物が挙げられる。また、より具体的な化合物としては、例えば、式 (22) で表される電子吸引性基を有する複素環式化合

物などが例示される。

本発明の電子吸引性基含有単量体においては、前記R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷における電子吸引基として、特にフッ素原子含有基が好ましい。また、前記環A¹、環A²、環A³、環A⁴又は環A⁵は、5～7員の炭素環又は含酸素複素環を少なくとも含む単環又は橋かけ環であるのが好ましい。さらに、好ましい電子吸引性基含有単量体は、環A¹、環A²、環A³、環A⁴又は環A⁵を含む炭素数7～15の橋かけ環骨格を有する。前記環A⁶、環A⁷は、5～6員の含酸素複素環又は5～6員の含硫黄複素環であるのが好ましい。

10 [式 (b1) で表される化合物とその製造]

式 (b1) で表される化合物は、式 (b) で表される化合物のうち、R⁶がフッ素原子含有基であり、R⁷が水素原子、又はヒドロキシル基の保護基である化合物に相当する。

式 (b1) 中、R⁶におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。R⁷におけるヒドロキシル基の保護基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル、t-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、アルケニル基（例えば、アリル基など）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基など）、アリール基（例えば、2, 4-ジニトロフェニル基など）、アラルキル基（例えば、ベンジル、2, 6-ジクロロベンジル、3-ブロモベンジル、2-ニトロベンジル、トリフェニルメチル基など）；置換メチル基（例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、t-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチル、ビス（2-クロロエトキシ）メチル、2-（トリメチルシリル）エトキシメチル基など）、置換エチル基（例えば、1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル、1-イソプロ

ポキシエチル、2,2,2-トリクロロエチル基など)、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-ヒドロキシアルキル基(例えば、1-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシヘキシル、1-ヒドロキシデシル、1-ヒドロキシヘキサデシル基など)等のヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基など;アシル基(例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などのC₁₋₆脂肪族アシル基;アセトアセチル基;ベンゾイル、ナフトイル基などの芳香族アシル基など)、アルコキカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル基などのC₁₋₄アルコキシカルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基(例えば、ベンジルオキシカルボニル基、p-メトキシベンジルオキシカルボニル基など)、置換又は無置換カルバモイル基(例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル基など)、ジアルキルホスフィノチオイル基、ジアリールホスフィノチオイル基、置換シリル基(例えば、トリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、トリベンジルシリル、トリフェニルシリル基など)、フッ素原子含有基(例えば、トリフルオロメチル基等)などが例示できる。好ましいヒドロキシル基の保護基には、C₁₋₄アルキル基;置換メチル基、置換エチル基、1-ヒドロキシアルキル基などのヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基;アシル基、C₁₋₄アルコキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、置換シリル基などが含まれる。

式(b1)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有单量体は、式(d)で表されるエチレン性二重結合を有する環状ケトンとフッ素試薬とを反応させるか、又は式(d)で表されるエチレン性二重結合を有する環状ケトンとフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応

に付すことにより製造できる。

式 (d) における各記号は前記と同様である。フッ素試薬としては、カルボニル炭素原子にフッ素原子含有基を導入できる試剤であれば特に限定されないが、特にトリメチル (トリフルオロメチル) シラン [TMS - CF₃] 、トリフルオロメチルプロミド [CF₃Br] などのトリフルオロメチル化剤やフッ素化剤が好ましい。

反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる条件を採用できる。例えば、TMS - CF₃を用いる場合、反応は、テトラヒドロフランなどの適当な溶媒中、好ましくは第4級アンモニウム塩などの触媒の存在下で行われる。前記第4級アンモニウム塩としては、例えば、テトラブチルアンモニウムフルオライド等が挙げられる。反応温度は、-10～50℃程度である。トリフルオロメチル化剤の使用量は、式 (d) で表される化合物1モルに対して、例えば、0.9～1.5モル程度である。反応終了後、例えば、希塩酸などを加えてクエンチした後、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。前記CF₃Brは、通常、Zn/PdCl₂ (PPh₃) 、Zn/Cp₂TiCl₂、Zn/ピリジン、Zn/テトラブチルアンモニウムフルオライド等と組み合わせて用いられる。

フッ素試薬としてトリフルオロメチル化剤を用いる場合には、通常、式 (b1) においてR⁴がトリフルオロメチル基である化合物が得られる。

前記式 (b1) で表される化合物のうち、R⁴がヒドロキシル基の保護基である化合物は、上記のようにして得られたR⁴が水素原子である化合物を、保護基の種類に応じた保護基導入反応に付すことにより製造することができる。保護基導入反応としては、有機合成の分野で通常行われる反応を適用できる。

[式 (c1) で表される化合物とその製造]

式 (c1) で表される化合物は、式 (c) で表される化合物のうち、2つのR^{**2}がフッ素原子含有基である化合物に相当する。式 (c1) 中、R^{*}、R^{**1}はにおけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、
5 トリフルオロメチル基などが挙げられる。

式 (c1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体は、式 (e) で表されるエチレン性二重結合を有する環状チオエステルとフッ素試薬とを反応させることにより製造できる。式 (e) 中の各記号は前記と同様である。

10 フッ素試薬としては、チオカルボニル基をフッ素原子含有基を有するメチレン基に変換可能な試剤であれば特に限定されないが、中でも三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) 、テトラブチルアンモニウムフルオライド・⁺(H F)₂、T B A⁺H₂F₃⁻／N-ブロモスクシンイミドなどのフッ素化剤 (フッ素原子導入試薬) やトリフルオロメチル化剤などが好ましい。前記「T B A⁺」はテトラブチルアンモニウムイオンを示す。

反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる条件を採用できる。例えば、フッ素試薬としてフッ素化剤を用いる場合、塩化メチレンなどの適当な溶媒中、-70°C～50°C程度の温度で行われる。フッ素化剤の使用量は、式 (e) で表される化合物 1 モルに対して、0.9～5 モル程度である。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。前記フッ素化剤を用いた場合には、通常、式 (c1) においてR^{*}及びR^{**1}がフッ素原子である化合物が得られる。

25 [式 (e) で表される化合物]

式 (e) で表される環状チオエステル骨格を有する単量体は、例えば

、対応する環状エステル（ラクトン）骨格を有する化合物を硫黄化剤と反応させることにより得ることができる。硫黄化剤としては、カルボニル基をチオカルボニル基に変換可能な試剤であれば特に限定されないが、特に 2, 4-ビス（4-メトキシフェニル）-1, 3, 2, 4-ジチアジホスフェタン 2, 4-ジスルフィド（Lawesson試薬）などが好ましい。反応は、例えばトルエンなどの適当な溶媒中、50°C～200°C程度の温度で行われる。硫黄化剤の使用量は、ラクトン 1 モルに対して、0.9～2 モル程度である。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により式（e）で表される重合性環式化合物を分離精製できる。

式（e）で表される化合物の代表的な例として、後述の式（3a）で表される化合物などが挙げられる。

〔フッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物（1）〕

前記式（1）で表されるフッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物において、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。有機基は前記と同様である。

好ましいR^a、R^b、R^cには、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等のC₁₋₁₀脂肪族炭化水素基（特に、C₁₋₄アルキル基）；脂環式炭化水素基（特に、C₃₋₁₅シクロアルキル基又はシクロアルケニル基等）；C₆₋₁₄アリール基；トリフルオロメチルなどのハロゲン化炭化水素基；フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子などが含まれる。また、R^a、R^bが互いに結合して隣接する炭素原子と共に3～15員（特に5～10員）程度の非芳香族性炭素環を形成するのも好ましい。特に好ましいR^a、R^b、R^cは水素原子又はメチル基である。

なお、式（1）中に示されるR^a、R^b、R^cを有するエテニル基は橋

かけ環を構成する何れの炭素原子に結合していてもよいが、橋頭位の炭素原子に結合している場合が多い。また、以下に記す原料や中間体における上記エテニル基又はその前駆体（式（4）におけるヒドロキシアルキル基や、式（6）におけるアシリル基等）の結合位置も式（1）の場合と同様である。

前記式（1）で表されるフッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物において、乙が単結合のとき、R^xはトリフルオロメチル基を示し、R^yは—O R^d基（R^dは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基）を示す。乙が酸素原子のとき、R^x及びR^yはフッ素原子を示す。すなわち、式（1）で表される化合物には、式（1a）で表されるトリフルオロメチルアダマンタン誘導体と、式（1b）で表される2, 2-ジフルオロー-3-オキサトリシクロ[4. 3. 1. 1^{4, 8}]ウンデカン誘導体が含まれる。

R^dにおけるヒドロキシル基の保護基は前記と同様である。

式（1）に示される環を構成する炭素原子（橋頭位の炭素原子及び／又は非橋頭位の炭素原子）は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基などのC₁₋₄アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、ハロゲン原子、オキソ基、ニトロ基、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフルオロメチル基など）などが挙げられる。前記保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基を使用できる。なお、以下の記載において、本発明のフッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物を製造する際に用いる原料や中間体が環を有する化合物である場合、該環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよく、このような置換基として上記の置換基が挙げられる。

式(1)で表されるフッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物の代表的な例として、2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-5-ビニルアダマンタン、2-トリフルオロメチル-2-メトキシ-5-ビニルアダマンタン、2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-5-(1-プロペニル)アダマンタン、2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-5-(1-メチルエテニル)アダマンタンなどの、2位にトリフルオロメチル基と保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基を有し5位にエチレン性二重結合を有するアダマンタン誘導体；2, 2-ジフルオロー-6-ビニル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン、2, 2-ジフルオロー-6-(1-プロペニル)-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン、2, 2-ジフルオロー-6-(1-メチルエテニル)-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカンなどの、2位に2つのフッ素原子を有し6位にエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン誘導体；2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-6-ビニル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン、2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-6-(1-プロペニル)-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン、2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-6-(1-メチルエテニル)-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカンなどの、2位に2つのトリフルオロメチル基を有し6位にエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン誘導体などが挙げられる。

式(1)で表される化合物は、重合可能なエチレン性二重結合を有すると共に、種々の機能を付与する橋かけ環骨格及びフッ素原子を含んでいるので、機能性高分子の単量体などとして極めて有用である。

[フッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物(1)の製造]

式(1)で表される化合物には、式(1a)で表される化合物及び式(1b)で表される化合物が含まれる。

式(1a)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有アダマンタン誘導体のうち、R^aが水素原子である化合物は、例えば、式(2)で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体とフッ素試薬(例えば、トリフルオロメチル化剤)とを反応させることにより得ることができる。

式(2)におけるR^a、R^b、R^cは前記と同様である。フッ素試薬としては、カルボニル炭素原子にフッ素原子含有基を導入できる試剤であれば特に限定されないが、特にトリメチル(トリフルオロメチル)シラン[TMS-CF₃]などのトリフルオロメチル化剤が好ましい。

反応は、前記式(b1)で表される化合物の製造について記載したのと同様にして行うことができる。フッ素試薬としてトリフルオロメチル化剤を用いた場合には、式(1a)においてR^aがトリフルオロメチル基である化合物が得られる。

式(1a)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有アダマンタン誘導体のうち、R^aがヒドロキシル基の保護基である化合物は、上記のようにして得られたR^aが水素原子である化合物を、保護基の種類に応じた保護基導入反応に付すことにより製造することができる。保護基導入反応としては、有機合成の分野で通常行われる反応を適用できる。

式(1b)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン誘導体は、例えば、式(3a)で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-チオン誘導体とフッ素試薬とを反応させることにより得ることができる。

式 (3a) における R^a 、 R^b 、 R^c は前記と同様である。フッ素試薬としては、チオカルボニル基をフッ素原子含有基を有するメチレン基に変換可能な試剤であれば特に限定されないが、中でも三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) などのフッ素化剤 (フッ素原子導入試薬) が好ましい。

反応は、前記式 (c1) で表される化合物の製造について記載したのと同様にして行うことができる。フッ素試薬としてフッ素化剤を用いた場合には、通常、式 (1b) において R^x 及び R^y がフッ素原子である化合物 (2, 2-ジフルオロー-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン誘導体) が得られる。

[式 (3a) で表される化合物の製造]

前記式 (3a) で表されるエチレン性二重結合を有する 3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-チオン誘導体は、例えば、前記式 (3b) で表される 3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-オン誘導体を硫黄化剤と反応させることにより得ることができる。

式 (3b) における R^a 、 R^b 、 R^c は前記と同様である。硫黄化剤としては、カルボニル基をチオカルボニル基に変換可能な試剤であれば特に限定されないが、特に 2, 4-ビス (4-メトキシフェニル) -1, 3, 2, 4-ジチアジホスフェタン 2, 4-ジスルフィド (Lawesson 試薬) などが好ましい。

反応は、例えばトルエンなどの適当な溶媒中、50°C ~ 200°C 程度の温度で行われる。硫黄化剤の使用量は、式 (3b) で表される 3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-オン誘導体 1 モルに対して、0.9 ~ 2 モル程度である。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目

的物を分離精製できる。

このようにして得られる式 (3a) で表される化合物の代表例として、例えば、6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{4,8}] ウンデカン-2-チオン、6-(1-プロペニル)-3-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{4,8}] ウンデカン-2-チオン、6-(1-メチルエテニル)-3-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{4,8}] ウンデカン-2-チオンなどの、6位にエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{4,8}] ウンデカン-2-チオン誘導体などが挙げられる。

10 [式 (5) で表される化合物の製造]

前記式 (5) で表されるエチレン性二重結合を有する橋かけ環式化合物 (すなわち、式 (2) で表される化合物と式 (3b) で表される化合物) は、例えば、式 (4) で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物を脱水反応に付すことにより得ることができる。

15 式 (4) におけるR^a、R^b、R^cは前記と同様である。Zは単結合又は酸素原子を示す。Zが単結合の場合、式中の橋かけ環はアダマンタン環を示し、Zが酸素原子の場合、式中の橋かけ環は3-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{4,8}] ウンデカン環を示す。

脱水反応は、例えば、トルエンなどの適当な溶媒中、必要に応じて硫酸などの酸又は脱水剤の存在下、0~150°C程度の温度で行われる。脱水反応は、共沸により副生する水を留去しながら行ってもよい。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。

20 このようにして得られる式 (5) で表される化合物の代表例として、例えば、1-ビニルアダマンタン-4-オン、1-(1-プロペニル)アダマンタン-4-オン、1-(1-メチルエテニル)アダマンタン-

4-オンなどの、1位にエチレン性二重結合を有するアダマンタン-4-オン誘導体；6-ビニル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン-2-オン、6-(1-プロペニル)-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン-2-オン、6-(1-メチルエテニル)-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン-2-オンなどの、6位にエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン-2-オン誘導体などが挙げられる。

[式(4)で表される化合物の製造]

前記式(4)で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物は、例えば、式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を還元するか、又は式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を式(9)で表される有機金属化合物と反応させることにより得ることができる。式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を還元する場合には、式(4)のうちR^aが水素原子である化合物が得られ、式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を式(9)で表される有機金属化合物と反応させる場合には、式(4)のうちR^aがR^{a1}(有機基)である化合物が得られる。式(6)におけるR^a、R^b、Zは前記と同様である。

式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物の還元は、例えば、水素化アルミニウムリチウム、水素ホウ素ナトリウムなどの金属水素錯化合物による還元法、ボランによる還元法、R h触媒などを用いた水素による接触還元法等により行うことができる。還元は、上記還元法の種類に応じて、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；ヘキサンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；トルエンなどの芳香族炭化水素；メタノール、エタノールなどの

アルコール；酢酸などのカルボン酸；塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素等から選択された溶媒中、-100°C～150°C程度の温度で行われる。反応終了後、必要に応じて水等によりクエンチした後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段
5 により目的物を分離精製できる。

前記式(9)で表される有機金属化合物において、R^①は有機基を示し、Mは配位子を有していてもよい金属原子、又は前記式(10)で表される基を示す。R^①における有機基としては、前記R^②における有機基と同様である。

Mにおける金属原子としては、例えば、リチウムなどのアルカリ金属原子、セリウム、チタン、銅などの遷移金属原子などが挙げられる。これらの金属原子は配位子を有していてもよい。なお、本明細書では、前記配位子を、アート錯体におけるカチオンに対応する原子又は原子団をも含む意味に用いる。前記配位子としては、塩素原子などのハロゲン原子、イソプロポキシ基などのアルコキシ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基、シアノ基、アルキル基、リチウム原子などのアルカリ金属原子（アート錯体におけるカチオンとして）などが挙げられる。
10 式(10)におけるX¹で示されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素原子などが挙げられる。式(9)で表される有機金属化合物の代表的な例として、ジメチルジイソプロポキシチタンなどの有機チタン化合物（有機チタンのアート錯体など）、有機マグネシウム化合物（Grignard試薬等）、有機リチウム化合物などが挙げられる。
15
20

式(9)で表される有機金属化合物の使用量は、式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物1モルに対して、例えば0.9～1.5モル程度である。反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、前記エーテル類、脂肪族炭化水素などが挙げられる。反
25

応温度は、反応成分の種類などにより、例えば、-100°C~150°C程度の範囲内で適宜選択できる。反応終了後、通常、酸（例えば、塩酸など）又は塩（例えば、塩化アンモニウムなど）を含む水溶液を添加してクエンチし、必要に応じて液性を調節し、濾過、濃縮、抽出、蒸留、
5 晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段により目的物を分離精製できる。

このようにして得られる式（4）で表される化合物の代表例として、
例えば、1-（1-ヒドロキシエチル）アダマンタン-4-オン、1-
（1-ヒドロキシプロピル）アダマンタン-4-オン、1-（1-ヒド
10 ロキシ-1-メチルエチル）アダマンタン-4-オンなどの、1位に1
-ヒドロキシアルキル基を有するアダマンタン-4-オン誘導体；6-
（1-ヒドロキシエチル）3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン、6-（1-ヒドロキシプロピル）3-オキサ
15 トリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン、6-（1-ヒドロキシ-1-メチルエチル）3-オキサトリシクロ[4.3.1.
1^{4,8}]ウンデカン-2-オンなどの、6位に1-ヒドロキシアルキル基を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-
2-オン誘導体などが挙げられる。

[式（6）で表される化合物の製造]

前記式（6）で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物は、例えば、
式（7）で表される橋かけ環式化合物と、（A）式（8）で表される1
2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体、（B）酸素、及
び（C）（c1）金属化合物及び（c2）N-ヒドロキシ又はN-オキソ環
25 状イミド化合物から選択された少なくとも1種の化合物とで構成される
アシル化剤とを反応させることにより得ることができる。

式（7）中のZ、式（8）中のR^a、R^bは前記と同様である。式（8

) 中のRは水素原子又は有機基を示す。Rにおける有機基はR^a、R^b、R^cにおける有機基と同様である。Z¹及びZ²は、同一又は異なって、酸素原子又はヒドロキシル基を示し、炭素原子とZ¹、Z²との結合は単結合又は二重結合である。

5 式(7)で表される橋かけ環式化合物は、公知の方法又はそれに準じた方法により得ることができる。

前記(A)のうち、1, 2-ジカルボニル化合物の代表的な例として、例えば、ビアセチル(2, 3-ブタンジオン)、2, 3-ペンタンジオン、3, 4-ヘキサンジオン、アセチルベンゾイルなどの α -ジケトン類が挙げられる。また、1, 2-ジカルボニル化合物のヒドロキシ還元体の代表的な例として、例えば、アセトイソなどの α -ケトアルコール類；2, 3-ブタンジオール、2, 3-ペンタンジオールなどのビシナルジオール類などが挙げられる。

酸素(B)は、分子状酸素、活性酸素の何れであってもよい。分子状酸素は、特に制限されず、純粹な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素や空気を使用してもよい。酸素(B)として分子状酸素を用いる場合が多い。

金属化合物(C1)を構成する金属元素としては、特に限定されず、周期表1～15族の金属元素の何れであってもよい。なお、本明細書では、ホウ素Bも金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表1族元素(Li、Na、Kなど)、2族元素(Mg、Ca、Sr、Baなど)、3族元素(Sc、ランタノイド元素、アクチノイド元素など)、4族元素(Ti、Zr、Hfなど)、5族元素(Vなど)、6族元素(Cr、Mo、Wなど)、7族元素(Mnなど)、8族元素(Fe、Ruなど)、9族元素(Co、Rhなど)、10族元素(Ni、Pd、Ptなど)、11族元素(Cuなど)、12族元素(Znなど)

ど)、13族元素 (B、Al、Inなど)、14族元素 (Sn、Pbなど)、15族元素 (Sb、Biなど) などが挙げられる。好ましい金属元素には、遷移金属元素 (周期表3～12族元素) が含まれる。なかでも、周期表5～11族元素、特に、5族及び9族元素が好ましく、とりわけ、Co、Vなどが好ましい。金属元素の原子価は特に制限されず、例えば0～6価程度である。

金属化合物 (C1) としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物 (複合酸化物を含む)、ハロゲン化物 (フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、オキソ酸塩 (例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など)、オキソ酸、インポリ酸、ヘテロポリ酸などの無機化合物；有機酸塩 (例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など)、錯体などの有機化合物が挙げられる。前記錯体を構成する配位子としては、OH (ヒドロキソ)、アルコキシ (メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、アシル (アセチル、プロピオニルなど)、アルコキカルボニル (メトキカルボニル、エトキカルボニルなど)、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子 (塩素、臭素など)、CO、CN、酸素原子、H₂O (アコ)、ホスフィン (トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど) のリン化合物、NH₃ (アンミン)、NO、NO₂ (ニトロ)、NO₃ (ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。

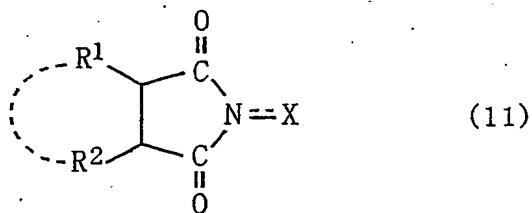
金属化合物 (C1) の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物；酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸

塩；コバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の2価又は3価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウムなどの無機化合物
5 ；バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどの錯体等の2～5価のバナジウム化合物などが挙げられる。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト又はバナジウム化合物に対応する化合物などが例示される。金属化合物(c1)は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

10 金属化合物(c1)と1,2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体(A)との比率は、例えば、前者(c1)／後者(A)（モル比）=0～0.5、好ましくは0.001～0.2程度である。

前記N-ヒドロキシ又はN-オキソ環状イミド化合物(c2)には、下記式(11)

15



(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹及びR²は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記R¹、R²、又はR¹及びR²が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、式(11)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

で表されるイミド化合物が含まれる。

前記式(11)で表されるイミド化合物において、置換基R¹及びR²のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。

アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、ヘキシル、デシル基などの炭素数1～10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロヘキシル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシなどの炭素数1～10程度のアルコキシ基が含まれる。アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニルなどのアルコキシ部分の炭素数が1～10程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル基などの炭素数1～6程度のアシル基が例示できる。

前記置換基R¹及びR²は、同一又は異なっていてもよい。また、前記式(11)において、R¹及びR²は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香属性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環(シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環(縮合環を含む)が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル

基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

前記式(11)において、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、窒
5 素原子NとXとの結合は単結合又は二重結合である。

前記R¹、R²、又はR¹及びR²が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(11)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい。

好ましいイミド化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。

前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミンNH₂OHとを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により調製できる。特に好ましいイミド化合物は、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミドなどが含まれる。N-ヒドロキシ又はN-オキソ環状イミド化合物(c2)は単独で又
20 は2種以上組み合わせて使用できる。

N-ヒドロキシ又はN-オキソ環状イミド化合物(c2)と、1, 2-

ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体（A）との比率は、例えば、前者（C2）／後者（A）（モル比）＝0～1、好ましくは0.00001～0.5程度である。

前記アシル化剤は、前記金属化合物（C1）及び前記N—ヒドロキシ又はN—オキソ環状イミド化合物（C2）から選択された少なくとも1種の化合物を含んでいればよい。すなわち、前記アシル化剤の態様には、（i）1, 2—ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体（A）と、酸素（B）と、金属化合物（C1）とで構成されたアシル化剤、（ii）1, 2—ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体（A）と、酸素（B）と、N—ヒドロキシ又はN—オキソ環状イミド化合物（C2）とで構成されたアシル化剤、及び（iii）1, 2—ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体（A）と、酸素（B）と、金属化合物（C1）と、N—ヒドロキシ又はN—オキソ環状イミド化合物（C2）とで構成されたアシル化剤が含まれる。

金属化合物（C1）を含むアシル化剤を用いると高い転化率が得られ、また、N—ヒドロキシ又はN—オキソ環状イミド化合物（C2）を含むアシル化剤を用いると高い選択率でアシル基含有化合物が生成する場合が多い。また、N—ヒドロキシ又はN—オキソ環状イミド化合物（C2）を含むアシル化剤では、前記化合物（A）として、1, 2—ジカルボニル化合物のヒドロキシ還元体を用いた場合に、前記ヒドロキシ還元体が系内で速やかに1, 2—ジカルボニル化合物に変換されて、円滑にアシル化反応が進行するという特徴を有する。

前記アシル化剤は、前記成分（A）、（B）、（C）以外の他の成分、例えば、ラジカル発生剤、ラジカル反応促進剤などを含んでいてよい。このような成分として、例えば、ハロゲン（例えば、塩素、臭素など）、過酸（例えば、過酢酸、m—クロロ過安息香酸など）、過酸化物

(例えば、過酸化水素、ヒドロペルオキシドなど) などが挙げられる。

式 (6) で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を製造する際、1
5 1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体 (A) の使用量は
、式 (7) で表される化合物 1 モルに対して、例えば、1 モル以上 (1
10 ～ 50 モル程度) 、好ましくは 1.5 ～ 20 モル、さらに好ましくは 3
～ 10 モル程度である。1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキ
シ還元体 (A) を反応溶媒として用いることもできる。

酸素 (B) の使用量は、通常、式 (7) で表される化合物 1 モルに対
して、0.5 モル以上 (例えば、1 モル以上) 、好ましくは 1 ～ 100
15 モル、さらに好ましくは 2 ～ 50 モル程度である。式 (7) で表される
化合物に対して過剰モルの分子状酸素を使用する場合が多い。

金属化合物 (C1) の使用量は、式 (7) で表される化合物 1 モルに対
して、例えば、0.00001 ～ 1 モル、好ましくは 0.0001 ～ 0
15 .7 モル程度である。N-ヒドロキシ又はN-オキソ環状イミド化合物
(C2) の使用量は、式 (7) で表される化合物 1 モルに対して、例えば
、0.000001 ～ 1 モル、好ましくは 0.00001 ～ 0.7 モル
程度である。

反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、
酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル
20 、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジ
メチルホルムアミド (DMF) 、ジメチルアセトアミドなどのアミド類
；t-ブタノール、t-アミルアルコールなどのアルコール類；ヘキサ
ン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族
炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭
25 素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭
化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化

合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類；及びこれらの混合溶媒などが挙げられる。溶媒としては、酢酸などの有機酸、ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等を用いる場合が多い。

反応温度は、反応成分の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、0～300°C、好ましくは30～250°C、さらに好ましくは40～200°C程度であり、通常、40～150°C程度で反応する場合が多い。

反応は、常圧または加圧下で行うことができる。

反応は、酸素の存在下又は酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

前記アシル化剤を用いたアシル化法により、式(7)で表される橋かけ環式化合物の主として橋頭位に、前記1；2-ジカルボニル化合物に対応するアシル基が導入される。

このようにして得られる式(6)で表される化合物の代表例として、例えば、1-アセチルアダマンタン-4-オン、1-プロピオニルアダマンタン-4-オンなどの、1位にアシル基を有するアダマンタン-4-オン誘導体；6-アセチル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカシ-2-オン、6-プロピオニル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オンなどの、6位にアシル基を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン誘導体などが挙げられる。

[式(a1)で表される化合物とその製造]

式 (a1) で表される化合物は、式 (a) で表される化合物のうち、R^wがフッ素原子含有基であり、R^vが水素原子、又はヒドロキシル基の保護基である化合物に相当する。式 (a1) におけるR^oは式 (a) におけるR^sに該当する。

5 式 (a1) 中、R^zにおけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。R^tにおけるヒドロキシル基の保護基としては、前記R^dと同様である。

10 式 (a1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体は、式 (f) で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させるか、又は式 (f) で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付すことにより製造できる。

15 式 (f) 中の記号は前記と同様である。フッ素試薬としては、カルボニル炭素原子にフッ素原子含有基を導入できる試剤であれば特に限定されないが、特にトリメチル (トリフルオロメチル) シラン [TMS-C₂F₉] などのトリフルオロメチル化剤やフッ素化剤などが好ましい。

反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる条件を採用できる。例えば、トリフルオロメチル化剤を用いる場合、反応は、テトラヒドロフランなどの適当な溶媒中、好ましくは第4級アンモニウム塩などの触媒の存在下で行われる。前記第4級アンモニウム塩としては、例えば、テトラブチルアンモニウムフルオライド等が挙げられる。反応温度は、-10～50°C程度である。トリフルオロメチル化剤の使用量は、式 (f) で表される化合物1モルに対して、例えば、0.9～1.5モル程度である。反応終了後、例えば、希塩酸などを加えてクエンチした後、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。トリフルオロメチル化剤を用いる場合に

は、通常、式 (a1) において R^2 がトリフルオロメチル基である化合物が得られる。

前記式 (a1) で表される化合物のうち、 R^1 がヒドロキシル基の保護基である化合物は、上記のようにして得られた R^1 が水素原子である化合物を、保護基の種類に応じた保護基導入反応に付すことにより製造することができる。保護基導入反応としては、有機合成の分野で通常行われる反応を適用できる。

[式 (12) で表される化合物及びその製造]

式 (12) で表される化合物は、前記式 (a1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体（重合性環式化合物）の代表的な例である。式 (12) 中の記号は式 (a1) 中の記号と同意義である。

式 (12) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有重合性アダマンタン誘導体は、式 (13) で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体とフッ素試薬とを反応させるか、又は式 (13) で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付すことにより得ることができる。

フッ素試薬としては、カルボニル炭素原子にフッ素原子含有基を導入できる試剤であれば特に限定されないが、特にトリメチル（トリフルオロメチル）シラン [$TMS-CF_3$] などのトリフルオロメチル化剤などが好ましい。

反応は、式 (2) で表される化合物から式 (1a) で表される化合物を製造する場合と同様にして行うことができる。ヒドロキシル基への保護基導入反応についても同様である。

前記式 (13) で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体は、例えば、式 (14) で表されるエチレン性二重結合を有す

るアダマンタン誘導体と、(A1)式(15)で表される1,2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体、(B)酸素、及び(C)(c1)金属化合物及び(c2)N-ヒドロキシ又はN-オキソ環状イミド化合物から選択された少なくとも1種の化合物とで構成されるアシル化剤とを反応させることにより得ることができる。

式(14)で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタン誘導体の代表的な例として、1-ビニルアダマンタン、1-(1-プロペニル)アダマンタン、1-(1-メチルエテニル)アダマンタンなどが挙げられる。

式(15)中、R°、Rにおける有機基としては前記と同様のものが挙げられる。R°としては、特に、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基などが好ましい。Z¹及びZ²は、同一又は異なって、酸素原子又はヒドロキシル基を示す。

前記(A1)のうち、1,2-ジカルボニル化合物の代表的な例として、例えば、ビアセチル(2,3-ブタンジオン)、パーカルオロビアセチル、2,3-ペンタンジオン、3,4-ヘキサンジオン、アセチルベンゾイルなどの α -ジケトン類が挙げられる。また、1,2-ジカルボニル化合物のヒドロキシ還元体の代表的な例として、例えば、アセトイソの α -ケトアルコール類；2,3-ブタンジオール、2,3-ペニタンジオールなどのビシナルジオール類などが挙げられる。

前記(B)酸素、(c1)金属化合物、(c2)N-ヒドロキシ又はN-オキソ環状イミド化合物については、前記式(6)で表される化合物の製造に用いられるアシル化剤と同様である。また、アシル化反応も、前記式(6)で表される化合物を製造する場合と同様にして行うことができる。

なお、式(13)で表される化合物のうち、R°が水素原子である化合

物（アルデヒド）は、対応するカルボン酸を慣用の方法で還元することにより得ることもできる。

式（12）で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有重合性アダマンタン誘導体の代表的な例として、例えば、1-（1-トリフルオロオロメチル-1-ヒドロキシエチル）-3-ビニルアダマンタン、1-（1-トリフルオロオロメチル-1-ヒドロキシメチル）-3-ビニルアダマンタン、1-[1, 1-ビス（トリフルオロメチル）-1-ヒドロキシメチル]-3-ビニルアダマンタンなどが挙げられる。

[式（16）で表される化合物]

式（16）で表される化合物は、前記式（b）、式（b1）、式（c）、式（c1）において、R^a又はR^bが、A²環を構成する炭素原子又はA³環を構成する炭素原子と結合して縮合環を形成した化合物の代表的な例である。

式（16）中のZ、R^x及びR^yは前記と同様である。式（16）で表される化合物は、ノルボルネン誘導体又は2-オキサビシクロ[3.2.1^{1,5}]-6-オクテン誘導体を原料として、上記した式（1）で表される化合物の製造法に準じた方法により得ることができる。

式（16）で表される化合物の代表的な例として、例えば、5-トリフルオロオロメチル-5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、3, 3-ジフルオロ-2-オキサビシクロ[3.2.1^{1,5}]-6-オクテンなどが挙げられる。

[式（17）で表される化合物]

式（17）で表される化合物は、前記式（a）、式（a1）において、R^a又はR^bがA¹環を構成する炭素原子と結合して縮合環を形成した化合物の代表的な例である。

式（17）中のR^a、R^b及びR^cは前記と同様である。式（17）で表さ

れる化合物は、ノルボルネン誘導体を原料として、上記の式 (12) で表される化合物の製造法に準じた方法により得ることができる。

式 (17) で表される化合物の代表的な例として、例えば、5- (1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシメチル) ビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン、5- (1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン、5- (1-トリフルオロオメチル-1-トリメチルシリルオキシエチル) ビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン、5- [1-トリフルオロメチル-1- (1-エトキシエチルオキシ) エチル] ビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン、5- [1,1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] ビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン、5- (1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシ-1- (ノルボルナン-2-イル) メチル) ビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテンなどが挙げられる。

[式 (g1) で表される化合物とその製造]

式 (g1) で表される化合物は、式 (g) で表される化合物のうち、R² がフッ素原子含有基であり、R¹ が水素原子、又はヒドロキシル基の保護基である化合物に相当する。式 (g1) における R² は式 (g) における R² に該当する。

式 (g1) 中、R² におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。R¹ におけるヒドロキシル基の保護基としては、前記 R⁴ と同様である。

式 (g1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有单量体は、式 (k) で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させるか、又は式 (k) で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付すことにより製造できる。

式 (k) 中の記号は前記と同様である。フッ素試薬としては、カルボニル炭素原子にフッ素原子含有基を導入できる試剤であれば特に限定されないが、特にトリメチル（トリフルオロメチル）シラン [TMS-CF₃] などのトリフルオロメチル化剤やフッ素化剤などが好ましい。

5 反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる条件を採用できる。例えば、トリフルオロメチル化剤を用いる場合、反応は、テトラヒドロフランなどの適当な溶媒中、好ましくは第4級アンモニウム塩などの触媒の存在下で行われる。前記第4級アンモニウム塩としては、例えば、テトラブチルアンモニウムフルオライド等が挙げられる。反応温度は、
10 -10～50℃程度である。トリフルオロメチル化剤の使用量は、式 (k) で表される化合物1モルに対して、例えば、0.9～1.5モル程度である。反応終了後、例えば、希塩酸などを加えてクエンチした後、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。トリフルオロメチル化剤を用いる場合には、通常、式 (g1) においてR²がトリフルオロメチル基である化合物が得られる。

15 前記式 (g1) で表される化合物のうち、R¹がヒドロキシル基の保護基である化合物は、上記のようにして得られたR¹が水素原子である化合物を、保護基の種類に応じた保護基導入反応に付すことにより製造することができる。保護基導入反応としては、有機合成の分野で通常行われる反応を適用できる。

20 [式 (g2) で表される化合物とその製造]

25 式 (g2) で表される化合物は、式 (g) で表される化合物のうち、R¹、R²がフッ素原子含有基であり、R³が水素原子、又はヒドロキシル基の保護基であり、W²が酸素原子又は硫黄原子である化合物に相当する。

式 (g2) 中、 R^{w^5} におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。 R' におけるヒドロキシル基の保護基としては、前記 R^d と同様である。

式 (g2) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体は、式 (1) で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメルカプト基含有環式化合物と、式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物とを反応させるか、又は式 (1) で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメルカプト基含有環式化合物と式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物とを反応させた後、保護基導入反応に付すことにより製造できる。

式 (1) において、 W^{2^a} は酸素原子又は硫黄原子を示す。式 (1) 中の他の記号は前記と同様である。式 (m) の R^{w^5} におけるフッ素原子含有基は R^s におけるフッ素原子含有基と同様である。式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物の代表的な例はヘキサフルオロアセトンである。

式 (1) で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメルカプト基含有環式化合物と式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物との反応は、反応原料の種類などに応じた適宜な条件で行われる。例えば、反応温度は-10°C~50°C程度であり、式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物の使用量は、式 (1) で表される化合物 1 モルに対して 0.9~1.5 モル程度である。反応により、対応する式 (g2) で表される電子吸引性基含有単量体が得られる。

前記式 (g2) で表される化合物のうち、 R' がヒドロキシル基の保護基である化合物は、上記のようにして得られた R' が水素原子である化合物を、保護基の種類に応じた保護基導入反応に付すことにより製造することができる。保護基導入反応としては、有機合成の分野で通常行わ

れる反応を適用できる。

[式 (18) で表される化合物等]

式 (18) で表される化合物は、前記式 (g1) において、R^a又はR^bがA⁴環を構成する炭素原子と結合して縮合環を形成した化合物の代表的な例である。式 (18) 中の記号は前記と同様である。式 (18) で表される化合物は、上記の式 (g1) で表される化合物の製造法又は (g2) で表される化合物の製造法に準じて得ることができる。

式 (18) で表される化合物の代表的な例として、例えば、5-[1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテン、5-[1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシメチルビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテン、5-ヒドロキシ-6-[1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテンなどが挙げられる。

本発明では、式 (18) において、ビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテン環 (ビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテン-5-イル基) を1-ビニルアダマンタン環 (1-ビニルアダマンタン-3-イル基) に変えた化合物も好ましい。この化合物は、式 (g1) において、W¹が単結合であり、A⁴環がアダマンタン環である化合物に相当し、式 (g1) で表される化合物の製造法又は (g2) で表される化合物の製造法に準じて得ることができる。この化合物の代表的な例として、例えば、1-[1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシ-3-ビニルアダマンタン、1-[1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシメチル-3-ビニルアダマンタンなどが挙げられる。

[式 (h1) で表される化合物とその製造]

式 (h1) で表される化合物は、式 (h) で表される化合物のうち、2つのR^{x²}がフッ素原子含有基である化合物に相当する。式 (h1) 中、R^x、R^{y¹}におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

式 (h1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有单量体は、式 (n) で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させることにより製造できる。式 (n) 中の各記号は前記と同様である。フッ素試薬としては前記例示のものを使用できる。反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる条件を採用できる。例えば、フッ素試薬としてフッ素化剤を用いる場合、塩化メチレンなどの適当な溶媒中、-70°C～50°C程度の温度で行われる。フッ素化剤の使用量は、式 (n) で表される化合物1モルに対して、0.9～5モル程度である。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。前記フッ素化剤を用いた場合には、通常、式 (h1)においてR^x及びR^{y¹}がフッ素原子である化合物が得られる。

[式 (19) で表される化合物]

式 (19) で表される化合物は、前記式 (h1) において、R^x又はR^{y¹}がA⁵環を構成する炭素原子と結合して縮合環を形成した化合物の代表的な例である。式 (19) 中の記号は前記と同様である。式 (19) で表される化合物は、上記の式 (h1) で表される化合物の製造法に準じて得ることができる。

式 (19) で表される化合物の代表的な例として、例えば、8, 8-ジフルオロー-7, 9-ジチアトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] -3-デセン、8, 8-ジフルオロー-7, 9-ジオキサトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] -3-デセン、8, 8-ビス (トリフルオロメチル) -7,

9-ジオキサトリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセンなどが挙げられる。

[式(20)で表される化合物]

式(20)で表される化合物は、前記式(h1)において、R^a又はR^bがA⁵環を構成する炭素原子と結合して縮合環を形成し且つG²が単結合である化合物、又は前記式(c1)において、R^a又はR^bがA³環を構成する炭素原子と結合して縮合環を形成した化合物の代表的な例である。式(20)中の記号は前記と同様である。式(20)で表される化合物は、上記の式(h1)で表される化合物の製造法又は式(c1)で表される化合物の製造法に準じて得ることができる。

式(20)で表される化合物の代表的な例として、例えば、7,7-ジフルオロー-8-チアトリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン、7,7,9,9-テトラフルオロー-8-チアトリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン、7,7-ジフルオロー-8-オキサトリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン、7,7,9,9-テトラフルオロー-8-オキサトリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセンなどが挙げられる。

[式(i1)で表される化合物とその製造]

式(i1)で表される化合物は、式(i)で表される化合物のうち、2つのR^{w3}がフッ素原子含有基である化合物に相当する。式(i1)中、R^x、R^{y1}におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

式(i1)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体は、式(o)で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させることにより製造できる。式(o)中の各記号は前記と同様である。フッ素試薬としては前記例示

のものを使用できる。反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる条件を採用できる。例えば、フッ素試薬としてフッ素化剤を用いる場合、塩化メチレンなどの適当な溶媒中、-70°C～50°C程度の温度で行われる。フッ素化剤の使用量は、式 (o) で表される化合物 1 モルに対して、0.9～5 モル程度である。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。前記フッ素化剤を用いた場合には、通常、式 (i1)において R^* 及び R^{*1} がフッ素原子である化合物が得られる。

[式 (j1) で表される化合物とその製造]

式 (j1) で表される化合物は、式 (j) で表される化合物のうち、4 つの R^{*4} が何れもフッ素原子含有基である化合物に相当する。式 (j1) 中、 R^* 、 R^{*1} におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

式 (j1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体は、式 (p) で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させることにより製造できる。式 (p) 中の各記号は前記と同様である。フッ素試薬としては前記例示のものを使用できる。反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる条件を採用できる。例えば、フッ素試薬としてフッ素化剤を用いる場合、塩化メチレンなどの適当な溶媒中、-70°C～50°C程度の温度で行われる。フッ素化剤の使用量は、式 (p) で表される化合物 1 モルに対して、0.9～5 モル程度である。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。前記フッ素化剤を用いた場合には、通常、式 (j1) において R^* 及び R^{*1} がフッ素原子である化合物が得られる。

[式 (21) で表される化合物]

式 (21) で表される化合物は、前記式 (i1) において、 $m_1=m_2=0$ である化合物の代表的な例である。式 (21) 中の記号は前記と同様である。式 (21) で表される化合物は、上記の式 (i1) で表される化合物の製造法に準じて得ることができる。

5 式 (21) で表される化合物の代表的な例として、例えば、2, 2-ジフルオロー-1, 3-ジオキソレン、2, 2-ジフルオロー-1, 3-ジチオレンなどが挙げられる。

[式 (22) で表される化合物]

10 式 (22) で表される化合物は、前記式 (j1) において、 $m_1=m_2=0$ である化合物の代表的な例である。式 (22) 中の記号は前記と同様である。式 (22) で表される化合物は、上記の式 (j1) で表される化合物の製造法に準じて得ることができる。

15 式 (22) で表される化合物の代表的な例として、例えば、2, 2, 5, 5-テトラフルオロー-1-オキソレン、2, 2, 5, 5-テトラフルオロー-1-チオレンなどが挙げられる。

[W^1 がエステル結合である化合物]

20 前記式 (a)、(b)、(c)、(g)、(h) において、 W^1 がエステル結合である化合物は、例えば、式 (a)、(b)、(c)、(g)、(h) において W^1 の代わりにヒドロキシル基が結合している化合物を、上記の式 (a)、(b)、(c)、(g) 又は (h) で表される化合物の製造法に準じて製造し、これに (メタ) アクリル酸等の重合性不飽和基を有するカルボン酸又はその反応性誘導体を反応させることにより得ることができる。この反応として慣用のエステル化反応を用いることができる。

25 本発明において、前記単量体の分子量は 800 以下 (例えば、80 ~ 800 程度) であるのが望ましく、特に好ましくは 500 以下 (例えば

、80～500程度)である。

[フォトレジスト用高分子化合物]

本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、前記式 (G)、(H)、(I) 又は (J) で表される繰り返し単位の少なくとも1種を含むポリマーが含まれる。式中の記号は対応する式 (g)、(h)、(i) 又は (j) の場合と同様である。本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、フッ素原子などの電子吸引性基を含み且つ特定の環式構造を有しているため、パターンの形成において極めて高い感度が得られる。

本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、各繰り返し単位に対応する式 (g)、(h)、(i) 又は (j) で表される単量体の1種又は2種以上と、必要に応じて共重合可能な他の重合性化合物とを重合反応に付すことにより製造できる。共重合可能な他の重合性化合物としては、所望する機能に応じて、アクリル系単量体、オレフィン系単量体(環状オレフィン系単量体を含む)などの重合性化合物中から適宜選択して使用できる。アクリル系単量体には、例えば、2-トリフルオロメチルアクリル酸又はそのエステル(例えば、2-トリフルオロメチルアクリル酸 *t*-ブチルエステルなど)、(メタ)アクリル酸のフッ素化アルキルエステルなどが挙げられ、オレフィン系単量体には、例えば、ノルボルネン、環にフッ素原子含有基(フッ素原子を含む)などが結合したノルボルネン誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。重合は、溶液重合、溶融重合など、オレフィン系ポリマーやアクリル系ポリマーを製造する際に用いる慣用の方法により行うことができる。

また、前記式 (a) で表される電子吸引性基含有単量体、式 (b) で表される電子吸引性基含有単量体、式 (c) で表される電子吸引性基含有単量体、式 (e) で表される環状チオエステル骨格を有する単量体、式 (2) で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体

、式(3)で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン誘導体、式(13)で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体から選択された少なくとも1種の単量体を(共)重合、又は前記少なくとも1種の単量体と他の重合性化合物とを共重合させることにより得られるポリマーもフォトレジスト用高分子化合物として好適である。他の重合性化合物としては前記のものが挙げられる。重合は、溶液重合、溶融重合など、オレフィン系ポリマーやアクリル系ポリマーを製造する際に用いる慣用の方法により行うことができる。

10 [感光性樹脂組成物、パターン形成方法及び半導体の製造方法]

本発明の感光性樹脂組成物は、前記のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含んでいる。

光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩(例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど)、スルホニウム塩(例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど)、スルホン酸エステル[例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1,2,3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1,3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど]、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体(ジフェニルジスルホンなど)、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独

で又は2種以上組み合わせて使用できる。

光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各繰り返し単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記フォトレジスト用高分子化合物100重量部に対して0.1～5重量部、好ましくは1～2.5重量部、さらに好ましくは2～2.0重量部程度の範囲から選択できる。

感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含んでいてもよい。

本発明のパターン形成方法は、前記感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布する工程、220 nm以下の波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含んでいる。例えば、上記の感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いでアルカリ水溶液等で現像して、露光部又は未露光部を選択的に溶解除去することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピニコータ、ディップコータ、ローラコータなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1～2.0 μm、好ましくは0.3～2 μm程度である。

露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき
5 半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例え
ば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArCl、F₂など）など
が使用される。好ましい波長の範囲は220nm以下（例え
10 ば、130
～220nm）である。特に、本発明の感光性樹脂組成物は、F₂レー
ザー光による露光に適している。露光エネルギーは、例え
15 ば1～100
0mJ/cm²、好ましくは10～500mJ/cm²程度である。

本発明の半導体の製造法は、前記パターン形成方法によりパターンを
形成する工程を少なくとも含んでいる。例え
10 ば、前記方法によりレジス
トパターンを形成し、形成されたレジストパターンをエッチングマスク
として用い、前記基板等をエッチングすることにより半導体（電子部品
）を得ることができる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、電子吸引性基と重合性基とを備えた新規な環式骨格
を有する単量体とその効率的な製造法が提供される。これらの化合物は
、感光性樹脂組成物に用いるフォトレジスト用透明性高分子化合物等の
機能性高分子のモノマーとして使用できる。

また、本発明によれば、上記の電子吸引性基と重合性基とを備えた環
20 式骨格を有する単量体を得る上で有用な合成中間体とその効率的な製造
法が提供される。

さらに、本発明のフォトレジスト用高分子化合物、感光性樹脂組成物
、パターン形成方法及び半導体の製造方法によれば、例え
25 ばF₂レーザーを用いることにより、極めて微細なパターンを精度よく形成すること
ができる。

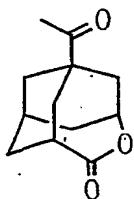
実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

5 [6-アセチル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オンの製造]

10



15

3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン (16.6 g, 100ミリモル)、コバルトアセチルアセトナト [Co(a₂c₂a₂c)₂] (5.0ミリモル)、2,3-ブタンジオン (600ミリモル) 及び酢酸 (10.0 g) をフラスコに入れ、コンデンサーと酸素風船を取り付け、80°Cで4時間激しく攪拌した。反応終了後、反応混合液を濃縮し、トルエンを加え、水で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物 6-アセチル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オンを得た (収率37%)。

20

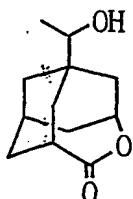
[スペクトルデータ]

MS m/e : 209 ([M⁺]), 171, 121

実施例 2

[6-(1-ヒドロキシエチル)-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オンの製造]

25



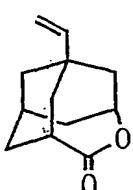
5 実施例 1 の方法で得られた 6-アセチル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-オン (20.8 g, 100 ミリモル) をフラスコに採り、これにメタノール (40 ml) 及び 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (6 ml) を加え、さらにゆっくりと水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) (50 ミリモル) を加え、30 分間攪拌した。反応終了後、反応混合液に 1 N 塩酸を加えて中和し、酢酸エチルにて抽出し、有機層を濃縮することにより、標記化合物 6-(1-ヒドロキシエチル)-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-オンを得た (収率 97 %)。

15 [スペクトルデータ]

MS m/e : 210 ([M⁺]), 165

実施例 3

[6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-オンの製造]



20 実施例 2 の方法で得られた 6-(1-ヒドロキシエチル)-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-オン (21.0 g, 100 ミリモル)、硫酸 (10 ミリモル)、ハイドロキソン (21 mg) 及びトルエン (200 g) をフラスコに入れ、脱水還流しながら

4時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を水洗し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物 6-ビニル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オンを得た（収率 62%）。

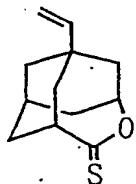
5 [スペクトルデータ]

MS m/e : 193 ([M⁺]), 155, 121

実施例 4

[6-ビニル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-チオンの製造]

10



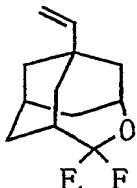
実施例 3 の方法で得られた 6-ビニル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン（1.0ミリモル）とトルエン（50ml）の混合液に、2,4-ビス（4-メトキシフェニル）-1,3,2,4-ジチアジホスフェタン 2,4-ジスルフィド [(p-MeO-C₆H₄P(=S)-S-)₂] (1.0ミリモル) を加え、110°Cで24時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物 6-ビニル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-チオンを得た（収率 75%）。

[スペクトルデータ]

MS m/e : 209 ([M⁺]), 182, 177, 121

25 実施例 5

[2,2-ジフルオロー-6-ビニル-3-オキサトリシクロ[4.3

[1. 1^{4,8}] ウンデカンの製造]

5

実施例 4 の方法で得られた 6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-チオン (2 ミリモル) と乾燥塩化メチレン (10 ml) の混合液に、窒素雰囲気下、室温で、三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) の塩化メチレン溶液 (1 M 溶液、4 ml、2 当量) をシリソジで添加し、24 時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物 2, 2-ジフルオロー-6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカンを得た (收率 52%)。

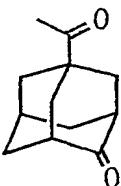
15

[スペクトルデータ]

MS m/e : 231 ([M⁺]), 204, 188

実施例 6

[1-アセチルアダマンタン-4-オンの製造]



20

2-アダマンタノン (100 ミリモル)、コバルトアセチルアセトナト [Co (acac)₂] (50 ミリモル)、2, 3-ブタンジオン (600 ミリモル) 及び酢酸 (100 g) をフラスコに入れ、コンデンサーと酸素風船を取り付け、80 °C で 4 時間激しく攪拌した。反応終了後

、反応混合液を濃縮し、トルエンを加え、水で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物 1-アセチルアダマンタン-4-オンを得た（収率 21%）。

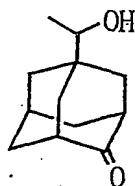
[スペクトルデータ]

5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS) δ : 2.4-1.5 (m, 13H), 2.1 (s, 3H)

MS m/e : 193 ([M⁺]), 149, 121, 93, 79

実施例 7

[1-(1-ヒドロキシエチル)アダマンタン-4-オンの製造]



10 実施例 6 の方法で得られた 1-アセチルアダマンタン-4-オン (100 ミリモル) をフラスコに採り、これにメタノール (40 mL) 及び 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (6 mL) を加え、さらにゆっくりと水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) (5.0 ミリモル) を加え、30 分間攪拌した。反応終了後、反応混合液に 1 N 塩酸を加えて中和し、酢酸エチルにて抽出し、有機層を濃縮することにより、標記化合物 1-(1-ヒドロキシエチル)アダマンタン-4-オンを得た (収率 52%)。

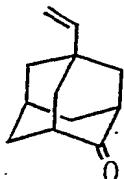
[スペクトルデータ]

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS) δ : 3.3 (m, 1H), 2.4-1.4 (m, 14H), 1.1 (s, 3H)

MS m/e : 195 ([M⁺]), 149

実施例 8

[1-ビニルアダマンタン-4-オンの製造]



5

実施例 7 の方法で得られた 1-(1-ヒドロキシエチル)アダマンタン-4-オン (100ミリモル)、硫酸 (10ミリモル)、ハイドロキノン (21mg) 及びトルエン (200g) をフラスコに入れ、脱水還流しながら 4 時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を水洗し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物 1-ビニルアダマンタン-4-オンを得た (収率 78%)。

[スペクトルデータ]

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 5.7 (d d, 1H), 4.

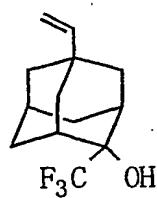
9-4.8 (m, 2H), 2.4-1.5 (m, 13H)

15

MS m/e: 177 ([M⁺]), 161, 121

実施例 9

[4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1-ビニルアダマンタンの製造]



20

実施例 8 の方法で得られた 1-ビニルアダマンタン-4-オン (10ミリモル) とトリメチル (トリフルオロメチル) シラン [TMS-CF₃] (12ミリモル) をテトラヒドロフラン (THF) (30mL) に溶解した。この溶液に、0°Cにて、1M-テトラブチルアンモニウムフ

ルオライド-THF溶液(0.2ml)を加えて攪拌した。反応混合液の黄色が消失した後、室温で24時間攪拌した。次いで、1N-塩酸を加え、20時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1-ビニルアダマンタンを得た(収率54%)。

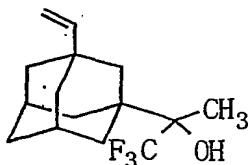
[スペクトルデータ]

MS m/e : 247 ([M⁺]), 178, 68

¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ : -76.0

実施例10

[1-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)-3-ビニルアダマンタンの製造]



1-ビニルアダマンタン(100ミリモル)、コバルトアセチルアセトナト[Co(acac)₂](50ミリモル)、2,3-ブタンジオン(600ミリモル)及び酢酸(100g)をフラスコに入れ、コンデンサーと酸素風船を取り付け、80°Cで4時間激しく攪拌した。反応終了後、反応混合液を濃縮し、トルエンを加え、水で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-アセチル-3-ビニルアダマンタンを得た(収率36%)。

[1-アセチル-3-ビニルアダマンタンのスペクトルデータ]

MS m/e : 205 ([M⁺]), 152, 131

上記の方法で得られた1-アセチル-3-ビニルアダマンタン(10ミリモル)とトリメチル(トリフルオロメチル)シラン[TMS-CF₃](12ミリモル)をテトラヒドロフラン(THF)(30ml)に

溶解した。この溶液に、0 °C にて、1 M-テトラブチルアンモニウムフルオライド-THF 溶液 (0.2 ml) を加えて攪拌した。反応混合液の黄色が消失した後、室温で 24 時間攪拌した。次いで、1 N-塩酸を加え、20 時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物 1-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)-3-ビニルアダマンタンを得た (収率 7.1 %)。

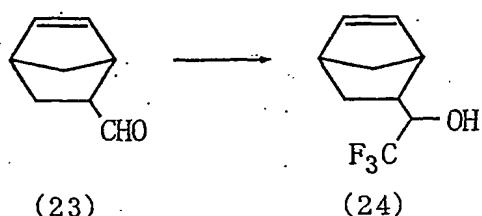
「スペクトルデータ」

MS m/e : 275 ([M⁺]), 152, 68

10 実施例 1 1

[5-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシメチル)ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの製造]

下記式に従って、5-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシメチル)ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを製造した。



5-ホルミルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(式(23)、10ミリモル)とトリメチル(トリフルオロメチル)シラン[TMS-CF₃](12ミリモル)をテトラヒドロフラン(THF)(30ml)に溶解した。この溶液に、0°Cにて、1M-テトラブチルアンモニウムフルオライド-THF溶液(0.2ml)を加えて攪拌した。反応混合液の黄色が消失した後、室温で2時間攪拌した。次いで、1N-塩酸を加え、20時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(24)で表される5-(1-トリフ

ルオロメチル-1-ヒドロキシメチル) ビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテンを得た (収率 73 %)。

「スペクトルデータ」

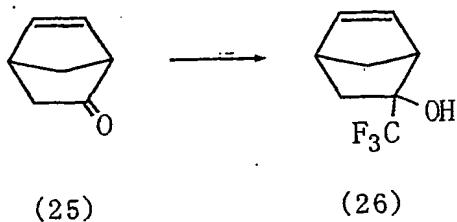
MS m/e : 193 ([M⁺]), 175, 68

5 実施例 1 2

[5-トリフルオロメチル-5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの製造]

下記式に従つて、5-トリフルオロメチル-5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを製造した。

1-0



5-オキソビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン (式 (25)、10
 ミリモル) とトリメチル(トリフルオロメチル)シラン [TMS-CF₃] (12ミリモル) をテトラヒドロフラン (THF) (30ml) に溶解した。この溶液に、0°Cにて、1M-テトラブチルアンモニウムフルオライド-THF溶液 (0.2ml) を加えて攪拌した。反応混合液の黄色が消失した後、室温で24時間攪拌した。次いで、1N-塩酸を加え、20時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (26) で表される5-トリフルオロメチル-5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを得た
 (収率48%)。

「スペクトルデータ」

25 MS m/e : 179 ([M⁺]), 161, 68

実施例 1 3

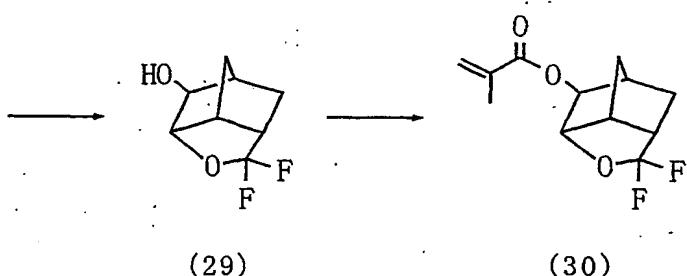
[7, 7-ジフルオロー-4-メタクリロイルオキシ-6-オキサトリシクロ[3.2.1.1^{3,8}]ノナンの製造]

下記式に従って、式(30)で表される7, 7-ジフルオロー-4-メタクリロイルオキシ-6-オキサトリシクロ[3.2.1.1^{3,8}]ノナンを製造した。



(27)

(28)



(29)

(30)

式(27)で表される4-ヒドロキシ-6-オキサトリシクロ[3.2.

1. 1^{3,8}]ノナン-7-オン(10ミリモル)とトルエン(50m1)の混合液に、2, 4-ビス(4-メトキシフェニル)-1, 3, 2, 4-ジチアジホスフェタン2, 4-ジスルフィド[(p-MeO-C₆H₄P(=S)-S-)₂](10ミリモル)を加え、110°Cで24時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(28)で表される4-ヒドロキシ-6-オキサトリシクロ[3.2.1.1^{3,8}]ノナン-7-チオンを得た(収率65%)。

[式(28)の化合物のスペクトルデータ]

MS m/e: 171 ([M⁺]), 152, 120

上記の方法で得られた式(28)で表される環状チオエステル誘導体(

2ミリモル) と乾燥塩化メチレン (10ml) の混合液に、窒素雰囲気下、室温で、三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) の塩化メチレン溶液 (1M溶液、4ml、2当量) をシリンドリで添加し、24時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、
5 有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (29) で表される 7, 7-ジフルオロー-4-ヒドロキシ-6-オキサトリシクロ [3. 2. 1. 1^{3,8}] ノナンを得た (收率 59%)。

[式 (29) の化合物のスペクトルデータ]

MS m/e : 177 ([M⁺]), 159, 141

10 上記の方法で得られた式 (29) で表されるフッ素原子含有基を有する環状化合物 (10ミリモル) 、メタクリル酸 (20ミリモル) 、濃硫酸 (0.5ミリモル) 、トルエン (上記 3 成分の 8 容量倍) 、ハイドロキノン (10000 ppm) の混合液を、脱水還流しながら、8時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (30) で表される 7, 7-ジフルオロー-4-メタクリロイルオキシ-6-オキサトリシクロ [3. 2. 1. 1^{3,8}] ノナンを得た (收率 82%)。

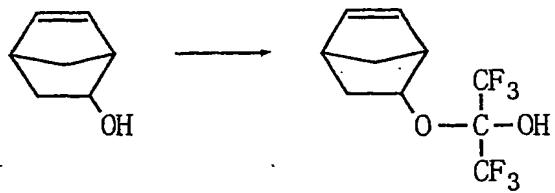
[式 (30) の化合物のスペクトルデータ]

MS m/e : 245 ([M⁺]), 160, 69

20 実施例 14

[5-[1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテンの製造]

下記式に従って、5-[1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテンを製造した。



$$5 \quad \quad \quad (31) \quad \quad \quad (32)$$

ドライアイス-エタノール還流コンデンサーを備えた反応器に、5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(式(31)、50ミリモル)を入れ、氷浴にて冷却しながら、ヘキサフルオロアセトンガス(50ミリモル)を吹き込んだ。さらに1時間室温にて攪拌し、式(32)で表される5-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]オキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを得た(収率95%)。

[スペクトルデータ]

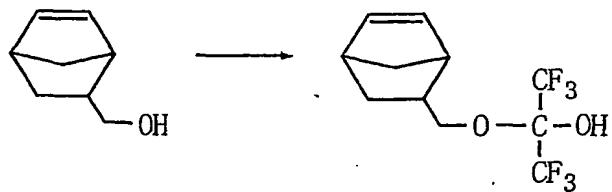
MS m/e : 277 (M+1), 259, 66

15 ^{19}F - NMR (CDCl₃) δ : - 79.7

実施例 1 5

[5-[1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]オキシメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの製造]

下記式に従って、5-[1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]オキシメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを製造した。



25 (33) (34)

ドライアイス-エタノール還流コンデンサーを備えた反応器に、5-ヒドロキシメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(式(33)、30ミリモル)を入れ、氷浴にて冷却しながら、ヘキサフルオロアセトンガス(30ミリモル)を吹き込んだ。さらに1時間室温にて攪拌し、式(34)で表される5-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]-オキシメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを得た(収率97%)。

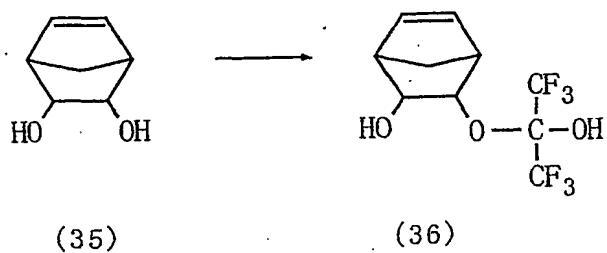
「スペクトルデータ」

MS m/e : 291 (M+1), 273, 66

10 実施例 1 6

[5-ヒドロキシ-6-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]オキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの製造]

下記式に従つて、5-ヒドロキシ-6-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]オキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを製造した。



20

(35) (36)

ドライアイス-エタノール還流コンデンサーを備えた反応器に、5、6-ジヒドロキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(式(35)、30ミリモル)を入れ、氷浴にて冷却しながら、ヘキサフルオロアセトングス(30ミリモル)を吹き込んだ。さらに0.5時間室温にて攪拌し、反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(36)

）で表される 5-ヒドロキシ-6-[1, 1-ビス（トリフルオロメチル）-1-ヒドロキシメチル] オキシビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテンを得た（收率 3.8%）。

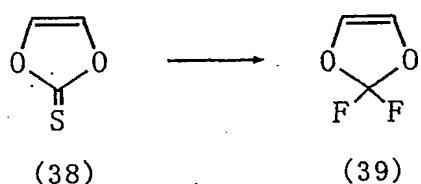
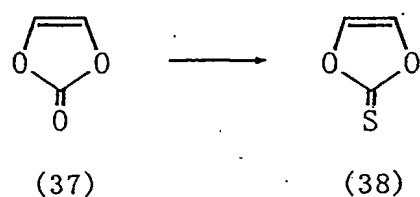
「スペクトルデータ」

5 MS m/e : 293 (M+1), 275, 68

実施例 17

[2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソレンの製造]

下記式に従って、式 (39) で表される 2, 2-ジフルオロー 1, 3-ジオキソレンを製造した。



式 (37) で表される 1, 3-ジオキソレン-2-オノン (5.0 ミリモル) とトルエン (50 ml) の混合液に、2, 4-ビス (4-メトキシフェニル) -1, 3, 2, 4-ジチアジホスフェタン 2, 4-ジスルフィド [(p-MeO-C₆H₄P(=S)-S-)₂] (5.0 ミリモル) を加え、110°C で 24 時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (38) で表される 1, 3-ジオキソレン-2-チオノンを得た (収率 72%)。

〔式 (38) の化合物のスペクトルデータ〕

MS m/e : 277 (M+1), 259, 66

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 6.62 (d, 2H)

上記の方法で得られた式 (38) で表される環状化合物 (20ミリモル) と乾燥塩化メチレン (30ml) の混合液に、窒素雰囲気下、室温で、三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) の塩化メチレン溶液 (1M 溶液、2当量) を添加し、24時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (39) で表される 2, 2-ジフルオロー-1, 3-ジオキソレンを得た (収率 58%)。

[式 (39) の化合物のスペクトルデータ]

MS m/e: 109 (M+1)

実施例 18

[2, 2, 5, 5-テトラフルオロー-1-オキソレンの製造]

下記式に従って、式 (42) で表される 2, 2, 5, 5-テトラフルオロー-1-オキソレンを製造した。

15



(40)

(41)

20



(41)

(42)

25

式 (40) で表される無水マレイシ酸 (50ミリモル) とトルエン (30ml) の混合液に、2, 4-ビス (4-メトキシフェニル) -1, 3, 2, 4-ジチアジホスフェタン 2, 4-ジスルフィド [(p-MeO-C₆H₄P(=S)-S-)₂] (50ミリモル) を加え、110°C

で 24 時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (41) で表される 1-オキソレン-2, 5-ジチオンを得た (収率 21 %)。

[式 (41) の化合物のスペクトルデータ]

5 MS m/e : 131 ($M+1$)

上記の方法で得られた式 (41) で表される環状化合物 (5ミリモル) と乾燥塩化メチレン (10 ml) の混合液に、窒素雰囲気下、室温で、三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) の塩化メチレン溶液 (1M 溶液、4当量) を添加し、24 時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (42) で表される 2, 2, 5, 5-テトラフルオロー-1-オキソレンを得た (収率 48 %)。

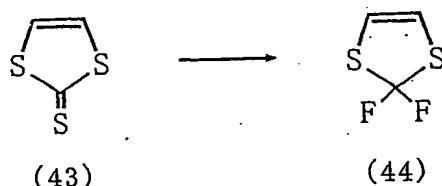
[式 (42) の化合物のスペクトルデータ]

MS m/e : 143 ($M+1$)

15 実施例 19

[2, 2-ジフルオロー-1, 3-ジチオレンの製造]

下記式に従って、式 (44) で表される 2, 2-ジフルオロー-1, 3-ジチオレンを製造した。



式 (43) で表される 1, 3-ジチオレン-2-チオン (30ミリモル) と乾燥塩化メチレン (30 ml) の混合液に、窒素雰囲気下、室温で、三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) の塩化メチレン溶液 (1M 溶液、2当量) を添加し、24 時間攪拌した。反応終了後、反応混合液

を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(44)で表される2,2-ジフルオロー-1,3-ジチオレンを得た(収率37%)。

[式 (44) の化合物のスペクトルデータ]

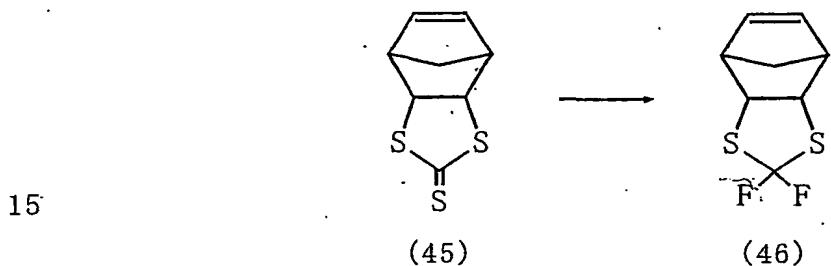
5 M S m / e : 1 4 1 (M + 1)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 6.67 (d, 2H)

实施例 20

[8, 8-ジフルオロ-7, 9-ジチアトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}] - 3 - デセンの製造]

10 下記式に従って、式 (46) で表される 8, 8-ジフルオロー-7, 9-ジチアトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2.5}] -3-デセンを製造した。



式 (45) で表される 7, 9-ジチアトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2. 5}] - 3-デセン-8-チオン (10ミリモル) と乾燥塩化メチレン (20 ml) の混合液に、窒素雰囲気下、室温で、三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) の塩化メチレン溶液 (1M 溶液、2当量) を添加し、24時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (46) で表される 8, 8-ジフルオロ-7, 9-ジチアトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2. 5}] - 3-デセンを得た (収率 67 %)。

[式 (46) の化合物のスペクトルデータ]

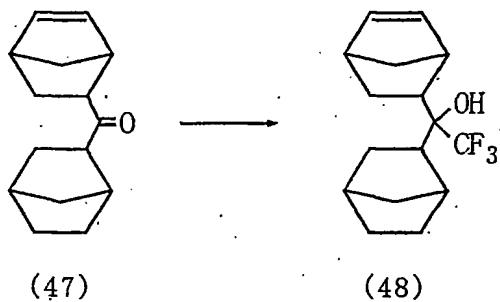
MS m/e : 207 (M+1), 66

実施例 2 1

[5-[1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシ-1-(ノルボルナン-2-イル)メチル]ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの製

5 造]

下記式に従って、5-[1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシ-1-(ノルボルナン-2-イル)メチル]ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを製造した。



5- (ノルボルナン-2-イルカルボニル) ビシクロ [2.2.1]

15 -2-ヘプテン (式 (47) 、 10 ミリモル) とトリメチル (トリフルオロメチル) シラン [TMS-CF₃] (12 ミリモル) と乾燥テトラヒドロフラン (THF) (20 ml) との混合液に、窒素雰囲気下、氷浴にて、1M-テトラブチルアンモニウムフルオライド-THF 溶液 (0.05 当量) を加えて 2 時間攪拌し、さらに室温で 20 時間攪拌した。

20 次いで、1N-塩酸を加え、20時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(48)で表される5-[1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシ-1-(ノルボルナン-2-イル)メチル]ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを得た(収率87%)。

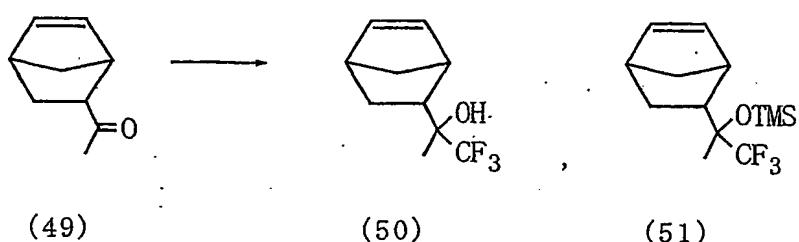
25 「スペクトルデータ」

MS m/e : 289 (M+1), 271, 69

実施例 2 2

[5-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン及び5-(1-トリフルオロメチル-1-トリメチルシリルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの製造]

下記式に従って、5-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン及び5-(1-トリフルオロメチル-1-トリメチルシリルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを製造した。TMSはトリメチルシリル基を示す。



1.5 5-アセチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(式(49)、50ミリモル)とトリメチル(トリフルオロメチル)シラン[TMS-C₂F₅](60ミリモル)と乾燥テトラヒドロフラン(THF)(100mL)との混合液に、窒素雰囲気下、冰浴にて、1M-テトラブチルアンモニウムフルオライド-THF溶液(0.05当量)を加えて2時間
20 揹拌し、さらに室温で20時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(50)で表される5-[(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(収率5%)と、式(51)で表される5-[(1-トリフルオロメチル-1-トリメチルシリルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(収率81%)を得た。

得られた式 (51) で表される $5 - (1 - \text{トリフルオロメチル}-1 - \text{ト}$

リメチルシリルオキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] - 2 - ヘプテン (35 ミリモル) のアセトン (50 ml) 溶液に、3 N - 塩酸を加え、20 時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (50) で表される 5 - (1 - トリフルオロオキメチル - 1 - ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] - 2 - ヘプテンを得た (收率 93 %)。

[式 (50) の化合物のスペクトルデータ]

MS. m/e: 207 (M+1), 189, 163, 66

¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ : -81.8

10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ : 6.28 (dd, 1H), 6.08 (dd, 1H), 3.03 (brs, 1H), 2.88 (brs, 1H), 2.52 (m, 1H), 1.93 (m, 1H), 1.83 (s, 1H), 1.50-1.20 (m, 6H)

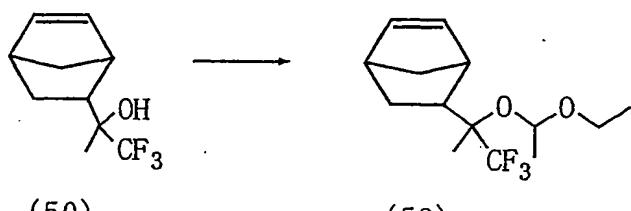
〔式(51)の化合物のスペクトルデータ〕

15 - M S m/e : 279 (M+1), 263, 189, 167, 66.

実施例 2 3

[5-[1-トリフルオロメチル-1-(1-エトキシエチルオキシ)エチル]ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの製造]

下記式に従って、5-[1-トリフルオロメチル-1-(1-エトキシエチルオキシ)エチル]ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを製造した。



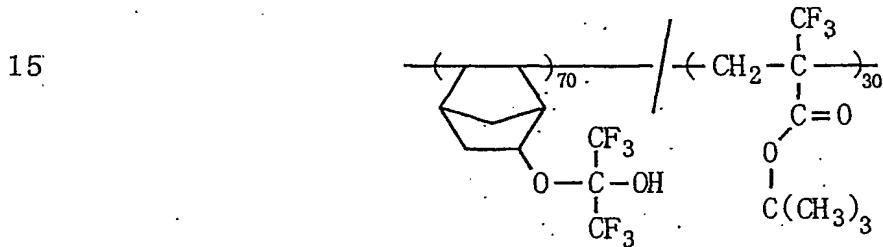
実施例 22 で得られた式 (50) で表される 5- (1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン (20ミリモル) とエチルビニルエーテル (22ミリモル) と塩化メチレン (50ml) の混合液に、p-トルエンスルホン酸 (0.4ミリモル) を加え、室温にて5時間攪拌した。反応混合液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (52) で表される 5- [1-トリフルオロメチル-1- (1-エトキシエチルオキシ) エチル] ビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテンを得た (収率 87%)。

10 [スペクトルデータ]

MS m/e : 315 ($M+1$), 225, 66

実施例 24

下記構造の重合体の合成。

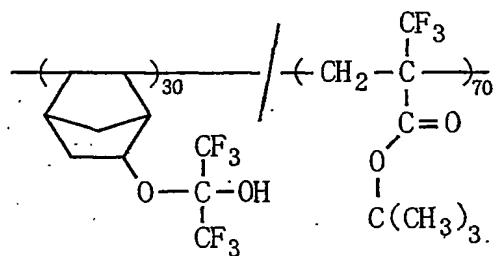


還流管を付けた 100ml のナスフラスコに、前記式 (32) で表される 5- [1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン (21ミリモル) と、
 t-ブチル 2-トリフルオロメチルアクリレート (9ミリモル) と、
 乾燥テトラヒドロフラン 2.5ml を入れ、そこに AIBN (2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル) 500mg を加え、アルゴン雰囲気下、
 25 60~65°C で 2 時間攪拌した。放冷した後、反応混合液をメタノール中に注ぎ、析出した沈殿を濾取し、さらに再沈殿精製を行うことにより

目的物を得た（収率43%）。この時の重合比を¹H-NMRのシグナル比から求めたところ、構造式に示したように70:30であった。GPC分析による重量平均分子量は10700（ポリスチレン換算）であり、分散度（M_w/M_n）は2.25であった。

5 実施例25

下記構造の重合体の合成。



10

15

20

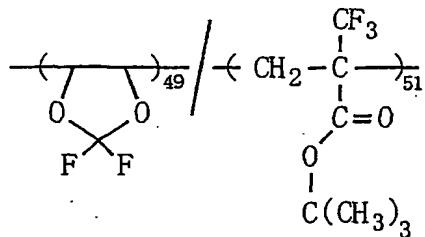
25

還流管を付けた100mlのナスフラスコに、前記式（32）で表される5-[1,1-ビス（トリフルオロメチル）-1-ヒドロキシメチル]オキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン（9ミリモル）と、t-ブチル2-トリフルオロメチルアクリレート（21ミリモル）と、乾燥テトラヒドロフラン25mlを入れ、そこにAIBN（2,2'-アジビスイソブチロニトリル）500mgを加え、アルゴン雰囲気下、60~65°Cで2時間攪拌した。放冷した後、反応混合液をメタノール中に注ぎ、析出した沈殿を濾取し、さらに再沈殿精製を行うことにより目的物を得た（収率53%）。この時の重合比を¹H-NMRのシグナル比から求めたところ、構造式に示すように30:70であった。GPC分析による重量平均分子量は11800（ポリスチレン換算）であった。

実施例26

下記構造の重合体の合成。

5



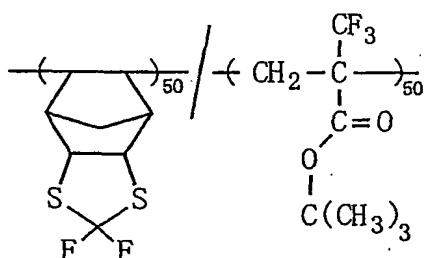
還流管を付けた 100 ml のナスフラスコに、前記式 (39) で表される 2,2-ジフルオロ-1,3-ジオキソレン (15 ミリモル) と、 t-ブチル 2-トリフルオロメチルアクリレート (15 ミリモル) と、乾燥テトラヒドロフラン 25 ml を入れ、そこに AIBN (2,2'-アゾビスイソブチロニトリル) 500 mg を加え、アルゴン雰囲気下、60 ~ 65 °C で 2 時間攪拌した。放冷した後、反応混合液をメタノール中に注ぎ、析出した沈殿を濾取し、さらに再沈殿精製を行うことにより目的物を得た (収率 41 %)。この時の重合比を $^1\text{H-NMR}$ のシグナル比から求めたところ、構造式に示すように 49 : 51 であった。GP
 10 C 分析による重量平均分子量は 9600 (ポリスチレン換算) であり、分散度 (M_w/M_n) は 1.92 であった。

15

実施例 27

下記構造の重合体の合成。

20



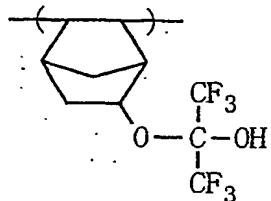
25

還流管を付けた 100 ml のナスフラスコに、前記式 (46) で表される 8,8-ジフルオロ-7,9-ジチアトリシクロ [4.3.0.1².5] -3-デセン (15 ミリモル) と、 t-ブチル 2-トリフルオロオロ

メチルアクリレート（15ミリモル）と、乾燥テトラヒドロフラン25m1を入れ、そこにAIBN（2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル）500mgを加え、アルゴン雰囲気下、60～65°Cで2時間攪拌した。放冷した後、反応混合液をメタノール中に注ぎ、析出した沈殿を濾取し、さらに再沈殿精製を行うことにより目的物を得た（収率51%）。この時の重合比を¹H-NMRのシグナル比から求めたところ、構造式に示すように50:50であった。GPC分析による重量平均分子量は9600（ポリスチレン換算）であり、分散度（M_w/M_n）は1.79であった。

10 実施例28

下記構造の重合体の合成。



15

還流管を付けた100m1のナスフラスコに、前記式（32）で表される5-[1, 1-ビス（トリフルオロメチル）-1-ヒドロキシメチル]オキシビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン（30ミリモル）と、乾燥テトラヒドロフラン25m1を入れ、そこにAIBN（2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル）500mgを加え、アルゴン雰囲気下、60～65°Cで2時間攪拌した。放冷した後、反応混合液をメタノール中に注ぎ、析出した沈殿を濾取し、さらに再沈殿精製を行うことにより目的物を得た（収率51%）。

試験例（重合体を用いたレジストのパターニング評価）

25 下記の組成からなるレジスト（感光性樹脂組成物）を調製した。

(a) 重合体（実施例1）：100重量部

(b) トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート：

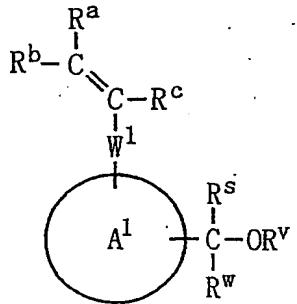
2 重量部

(c) 添加剤 (トリエタノールアミン) : 0. 1 重量部

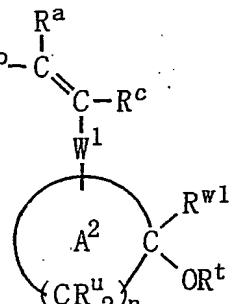
上記の (a)、(b) 及び (c) をプロピレングリコールモノメチル
5 エーテルモノアセテート 2000 重量部に溶解した後、孔径 0. 1 μm
のメンブレンフィルターを通して濾過し、レジストを調製した。4イン
チシリコン基板上に上記レジストをスピンドルコート塗布し、ホットプレー^ト上
10 で 90 °C で 90 秒間乾燥することにより、膜厚 0. 4 μm のレジス
ト層を形成した。露光装置によりマスクを通して ArF エキシマレーザ
ー光を照射した。その後、すぐに 110 °C で 90 秒間加熱処理し、2.
13 38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間浸
漬法による現像を行い、続けて 60 秒間純水でリノス処理を行った。こ
の結果、ポジ型のレジストパターンが得られた。このようにして 0. 2
14 0 μm ラインアンドスペースパターンが得られる露光量は 9 mJ/cm²
15 であった。

請求の範囲

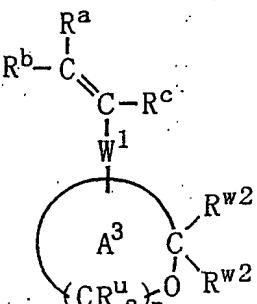
1. 下記式 (a)、(b) 又は (c)



(a)



(b)



(c)

10 (式中、A¹、A²、A³は環を示し、R^a、R^b、R^c、R^wは、同一又は異なるて、水素原子又は有機基を示す。R^s、R^w及びR^vのうち少なくとも1つ、R^t及びR^{w1}のうち少なくとも1つ、2つのR^{w2}のうち少なくとも1つは、それぞれ電子吸引基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。W¹は単結合又は連結基を示し、nは2～25の整数を示す。

15 R^a、R^b、R^c、R^s、R^t、R^u、R^v、R^w、R^{w1}、R^{w2}、W¹、A¹環を構成する炭素原子、A²環を構成する炭素原子、A³環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していくてもよい)

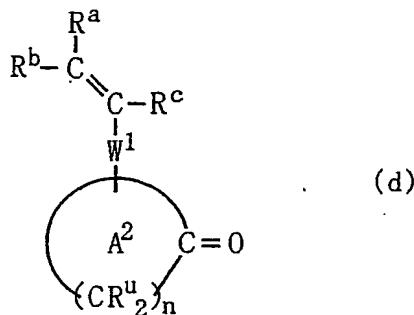
で表される電子吸引性基含有単量体。

20 2. R^s、R^t、R^v、R^w、R^{w1}、R^{w2}における電子吸引性基がフッ素原子含有基である請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

3. 環A¹、環A²又は環A³が、5～7員の炭素環又は含酸素複素環を少なくとも含む単環又は橋かけ環である請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

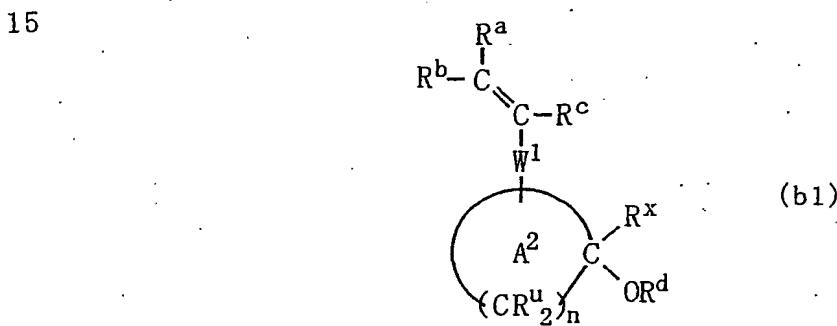
25 4. 環A¹、環A²又は環A³を含む炭素数7～15の橋かけ環骨格を有している請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

5. 下記式 (d)



(式中、 A^2 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^u は、同一又は異なって水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 n は2～25の整数を示す。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 A^2 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

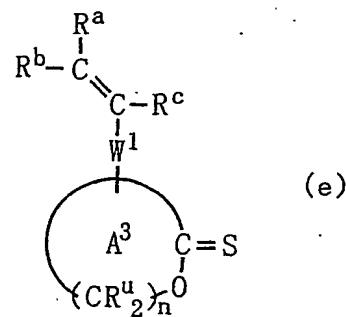
10 で表されるエチレン性二重結合を有する環状ケトンとフッ素試薬とを反応させるか、又は式(d)で表されるエチレン性二重結合を有する環状ケトンとフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式(b1)



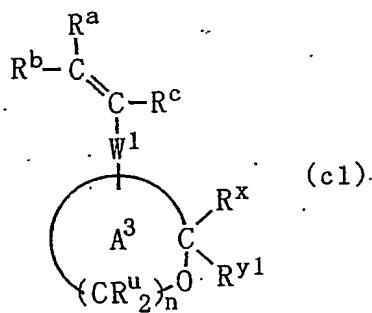
20 (式中、 R^x はフッ素原子含有基を示し、 R^d は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 A^2 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 n は前記に同じ。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 A^2 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

25 で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

6. 下記式 (e)



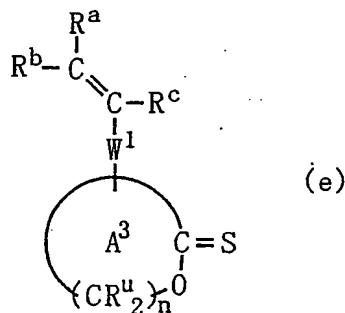
(式中、 A^3 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^u は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 n は2
10～25の整数を示す。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 A^3 環を構成する炭素
原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)
で表されるエチレン性二重結合を有する環状チオエステルとフッ素試薬
とを反応させて、下記式 (c1)。



20 (式中、 R^x 、 R^y1 はフッ素原子含有基を示す。 A^3 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、
 R^u 、 W^1 、 n は前記に同じ。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 A^3 環を構成す
る炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得るこ
とを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

25 7. 下記式 (e)

5

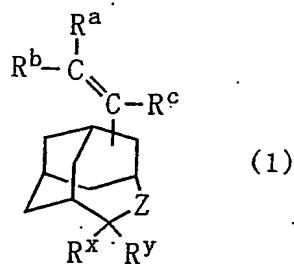


10

(式中、 A^3 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^u は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 n は2～25の整数を示す。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 A^3 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)で表される環状チオエステル骨格を有する単量体。

8. 下記式 (1)

15



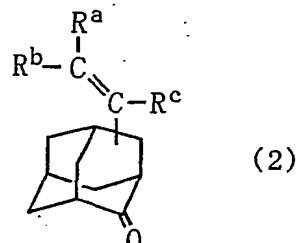
20

(式中、 R^a 、 R^b 及び R^c は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 Z は単結合又は酸素原子を示す。 Z が単結合のとき、 R^x はフッ素原子含有基を示し、 R^y は $-OR^d$ 基を示す。 R^d は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 Z が酸素原子のとき、 R^x 及び R^y はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

25

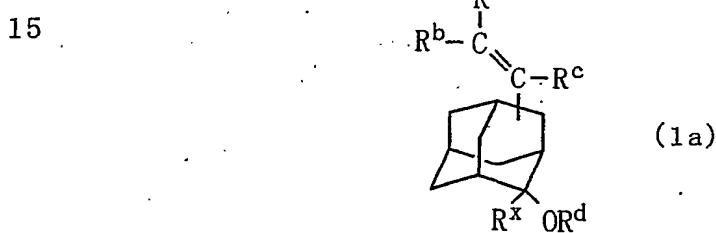
で表される請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

9. 下記式 (2)



(式中、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

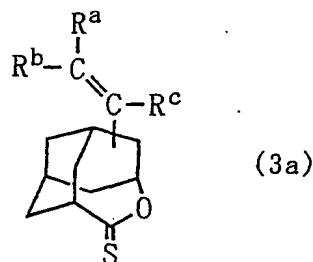
10 で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体とフッ素試薬とを反応させるか、又は式(2)で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式(1a)



20 (式中、R^a、R^b及びR^cは前記に同じ。R^dは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。R^xはフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

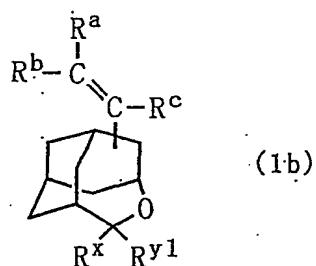
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有アダマンタン誘導体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

10. 下記式(3a)



(式中、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

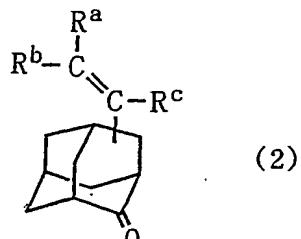
10 で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-チオン誘導体とフッ素試薬とを反応させて、下記式(1b)



(式中、R^a、R^b及びR^cは前記に同じ。R^x及びR^{y1}はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

20 で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン誘導体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

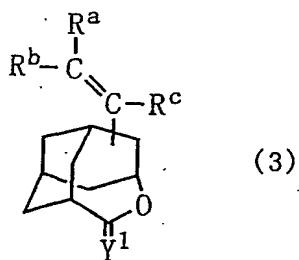
11. 下記式(2)



(式中、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

10 で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体。

12 下記式 (3)

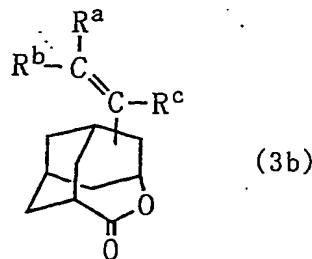


20 (式中、Y¹は酸素原子又は硫黄原子を示す。R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン誘導体。

13 下記式 (3b)

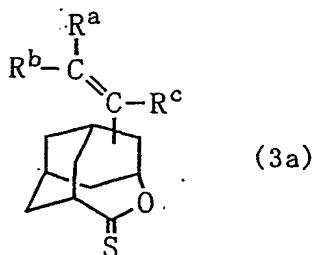
5



(式中、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)。

10 で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン-2-オン誘導体を硫黄化剤と反応させて、下記式(3a)

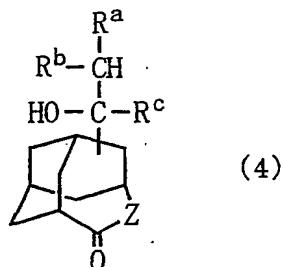
15



(式中、R^a、R^b及びR^cは前記に同じ。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

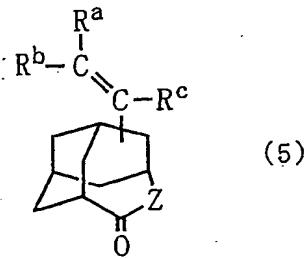
20 で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン-2-チオン誘導体を得ることを特徴とする3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4.8}]ウンデカン-2-チオン誘導体の製造法。

14. 下記式(4)



(式中、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。Zは単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

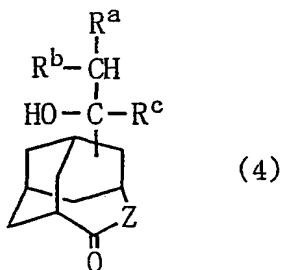
10 で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物を脱水反応に付
して、下記式 (5)



(式中、R^a、R^b及びR^cは前記に同じ。Zは単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有する橋かけ環式化合物を得ることを
20 特徴とするエチレン性二重結合を有する橋かけ環式化合物の製造法。

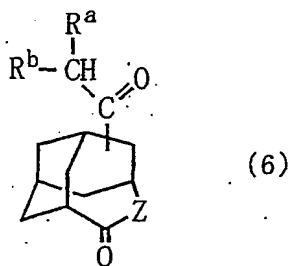
15. 下記式 (4)



(式中、 R^a 、 R^b 及び R^c は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 Z は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

5 で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物。

16. 下記式 (6)



(式中、 R^a 及び R^b は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 Z は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

15 で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を、還元するか、又は下記式
(9)



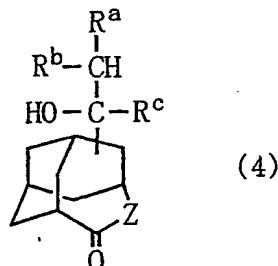
(式中、 R^{c1} は有機基を示し、 M は配位子を有していてもよい金属原子
20 、又は下記式 (10)



(X^1 はハロゲン原子を示す)

で表される基を示す)

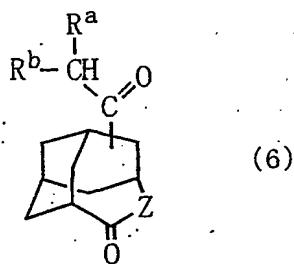
で表される有機金属化合物とを反応させて、下記式 (4)



(式中、R^aは水素原子又は有機基を示す。R^a、R^b、Zは前記に同じ。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物を得ることを特徴とするヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物の製造法。

10

17. 下記式 (6)

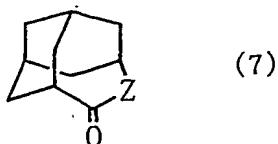


(式中、R^a及びR^bは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。Zは単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

20

で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物。

18. 下記式 (7)

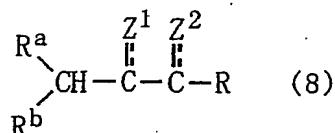


25

(式中、Zは単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい。但し、少なくとも1つの炭素原子には水

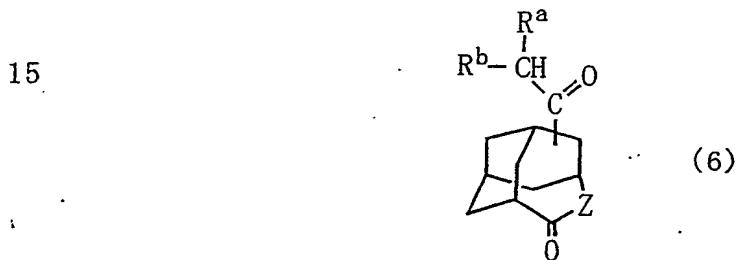
素原子が結合している)

で表される橋かけ環式化合物と、(A) 下記式(8)



(式中、 R^a 、 R^b 及び R は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 Z^1 及び Z^2 は、同一又は異なって、酸素原子又はヒドロキシル基を示す)

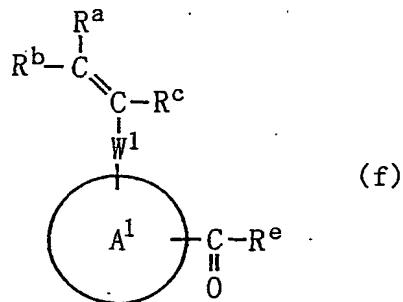
10 で表される1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体、(B) 酸素、及び(C) (c1) 金属化合物及び(c2) N-ヒドロキシ又はN-オキソ環状イミド化合物から選択された少なくとも1種の化合物とで構成されるアシル化剤とを反応させて、下記式(6)



(式中、 R^a 及び R^b は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^a 及び R^b は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 Z は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

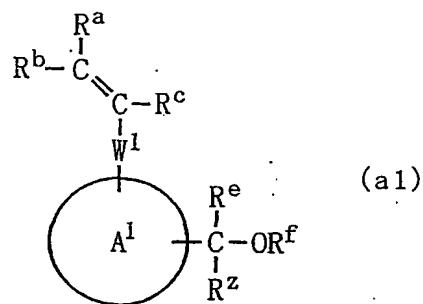
で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を得ることを特徴とするアシル基含有橋かけ環式化合物の製造法。

25 19. 下記式(f)



(式中、 A^1 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示す。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e 、 W^1 、 A^1 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

10 で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させるか、又は式 (f) で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式 (a1)

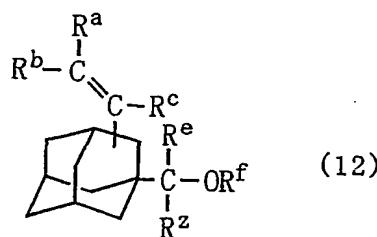


20 (式中、 R^z はフッ素原子含有基を示し、 R' は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 A^1 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e 、 W^1 は前記に同じ。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e 、 W^1 、 A^1 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

25 で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

20. 下記式 (12)

5



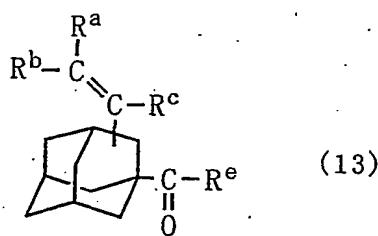
10

(式中、R^a、R^b、R^c及びR^eは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。R^fは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。R^cはフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表される請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

21. 下記式 (13)

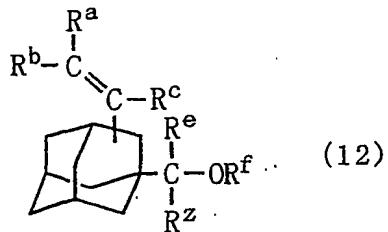
15



20 (式中、R^a、R^b、R^c及びR^eは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

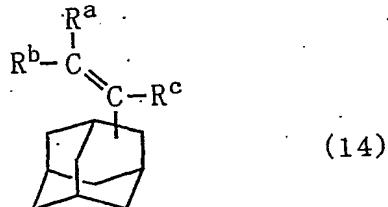
15

で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体とフッ素試薬とを反応させるか、又は式(13)で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式(12)



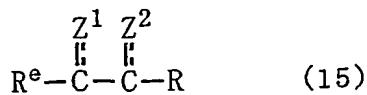
(式中、R^a、R^b、R^c及びR^eは前記に同じ。R^fは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。R^zはフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有アダマンタン誘導体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

22. 下記式 (14)



(式中、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

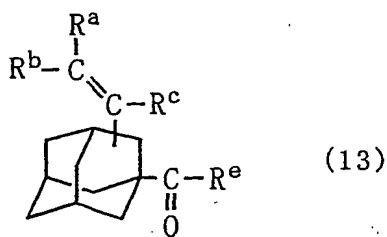
20 で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタン誘導体と、(A1)
下記式 (15)



25 (式中、R^e及びRは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。Z¹及びZ²は、同一又は異なって、酸素原子又はヒドロキシル基を示す)

で表される 1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体、(B) 酸素、及び (C) (c1) 金属化合物及び (c2) N-ヒドロキシ又は N-オキソ環状イミド化合物から選択された少なくとも 1 種の化合物とで構成されるアシル化剤とを反応させて、下記式 (13)

5

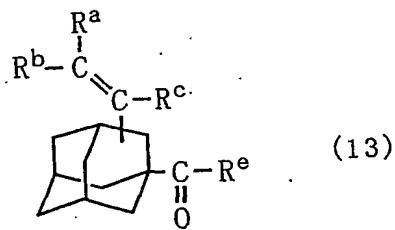


10 (式中、R^a、R^b、R^c及びR^eは前記に同じ。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体を得ることを特徴とするアシル基含有橋かけ環式化合物の製造法。

23. 下記式 (13)

15

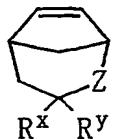


20 (式中、R^a、R^b、R^c及びR^eは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a及びR^bは互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体。

24. 下記式 (16)

25

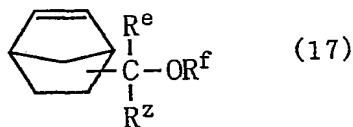


(16)

(式中、Zは単結合又は酸素原子を示す。Zが単結合のとき、R^xはフ
5 ツ素原子含有基を示し、R^yは-O-R^d基を示す。R^dは水素原子、又は
ヒドロキシル基の保護基を示す。Zが酸素原子のとき、R^x及びR^yはフ
ツ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有して
いてもよい)

で表される請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

10 25. 下記式 (17)

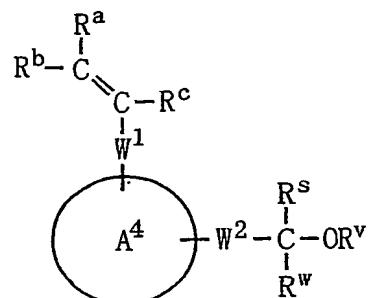


(式中、R^eは水素原子又は有機基を示す。R^fは水素原子、又はヒドロ
15 キシル基の保護基を示す。R^zはフツ素原子含有基を示す。式中の環を
構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

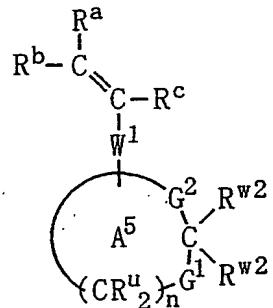
で表される請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

26. 下記式 (g)、(h)、(i) 又は (j)

5

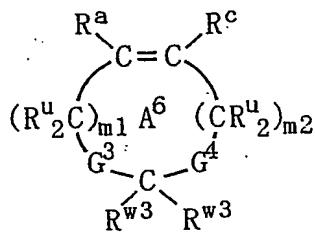


(g)

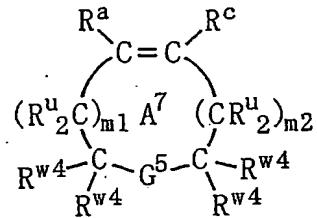


(h)

10



(i)



(j)

(式中、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^w は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。式 (g) における R^s 、 R^w 及び R^v のうち少なくとも1つ、式 (h) における2つの R^{w2} のうち少なくとも1つ、式 (i) における2つの R^{w3} のうち少なくとも1つ、式 (j) における4つの R^{w4} のうち少なくとも1つは、それぞれ電子吸引基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 W^2 は連結基を示す。 n は2～25の整数を示し、 $m1$ 及び $m2$ はそれぞれ0～2の整数を示す。 G^1 、 G^3 、 G^4 、 G^5 はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示し、 G^2 は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、 G^1 が酸素原子の場合は G^2 はヘテロ原子からなる連結基である。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^s 、 R^u 、 R^v 、 R^w 、 R^{w2} 、 R^{w3} 、 R^{w4} 、 W^1 、 W^2 、 A^4 環を構成する炭素原子、 A^5 環を構成する炭素原子、 A^6 環を構成する炭素原子、 A^7 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表される電子吸引性基含有単量体。

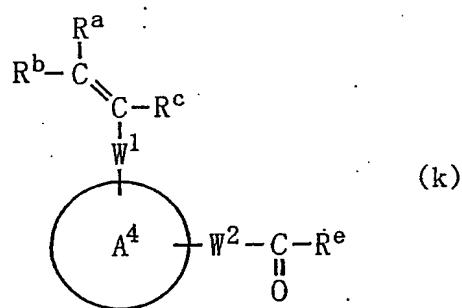
27. R^s 、 R^v 、 R^w 、 R^{w^2} 、 R^{w^3} 、 R^{w^4} における電子吸引性基がフッ素原子含有基である請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

5 28. 環 A^4 又は環 A^5 が、5～7員の炭素環、5～7員の含酸素複素環又は5～7員の含硫黄複素環を少なくとも含む単環又は橋かけ環である請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

29. 環 A^4 又は環 A^5 を含む炭素数7～1.5の橋かけ環骨格を有している請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

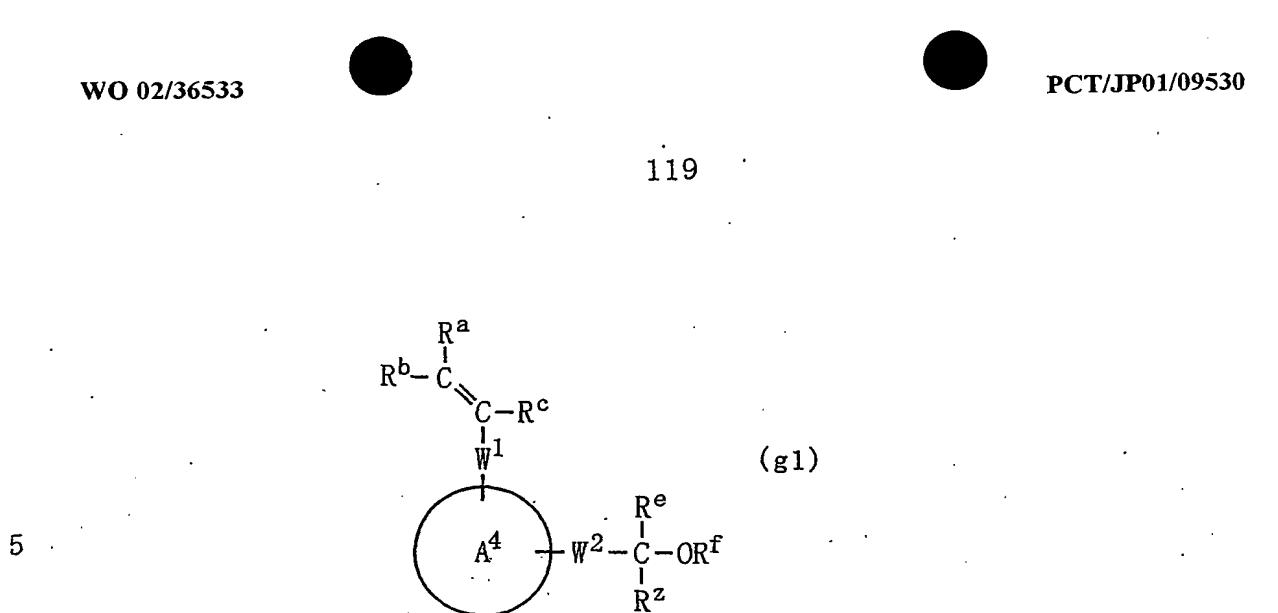
10 30. 環 A^6 又は環 A^7 が、5～6員の含酸素複素環又は5～6員の含硫黄複素環である請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

31. 下記式 (k)



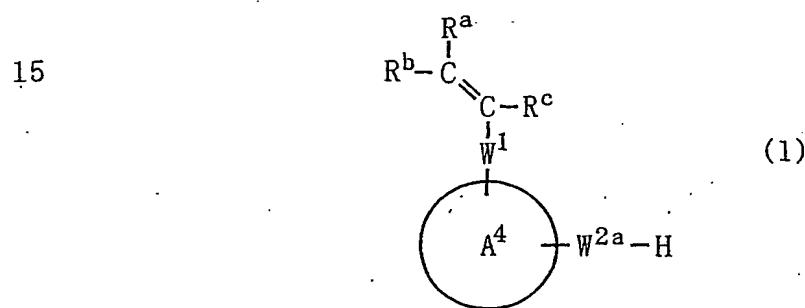
(式中、 A^4 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^v 及び R^w は、同一又は異なって20、水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 W^2 は連結基を示す。 R^a 、 R^b 、 R^v 、 R^w 、 W^1 、 W^2 、 A^4 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成してもよい)。

で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させるか、又は式 (k) で表されるエチレン性二重結合25を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式 (g1)

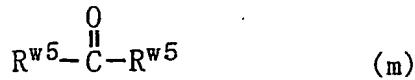


(式中、R^aはフッ素原子含有基を示し、R^bは水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。A⁴、R^a、R^b、R^c、R^d、W¹、W²は前記に同じ。R^a、R^b、R^c、R^d、W¹、W²、A⁴環を構成する炭素原子は、
10 それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有单量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有单量体の製造法。

32. 下記式(1)

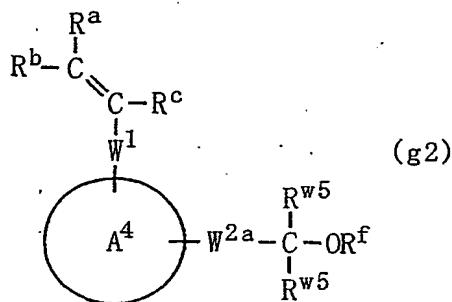


20 (式中、A⁴は環を示し、R^a、R^b及びR^cは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。W¹は単結合又は連結基を示し、W^{2a}は酸素原子又は硫黄原子を示す。R^a、R^b、R^c、W¹、A⁴環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)
で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメルカプト基含有環式化合物と、下記式(m)



(式中、 R^{w5} はフッ素原子含有基を示す)

で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物とを反応させるか、又は式
5 (1) で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメル
カブト基含有環式化合物と式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニ
ル化合物とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式 (g2)



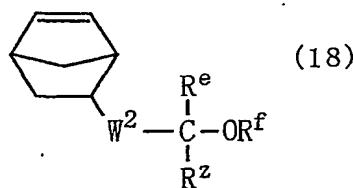
10

(式中、 R' は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 A^4 、 R
15 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^{w5} 、 W^1 、 W^{2a} は前記に同じ。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 W^1 、 A
 4 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成してい
てもよい)

20

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

33. 下記式 (18)

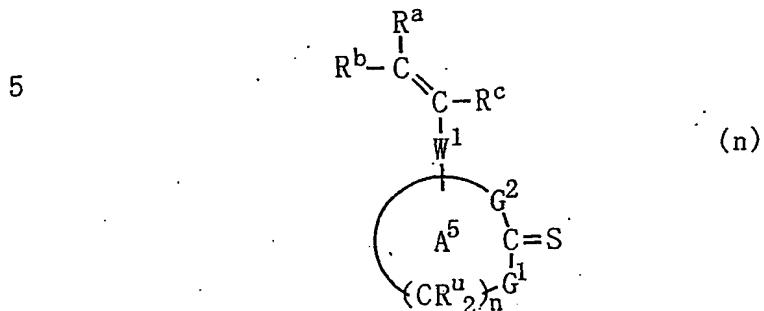


25

(式中、 R' は水素原子又は有機基を示す。 W^2 は連結基を示す。 R' は
水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 R^z はフッ素原子含有

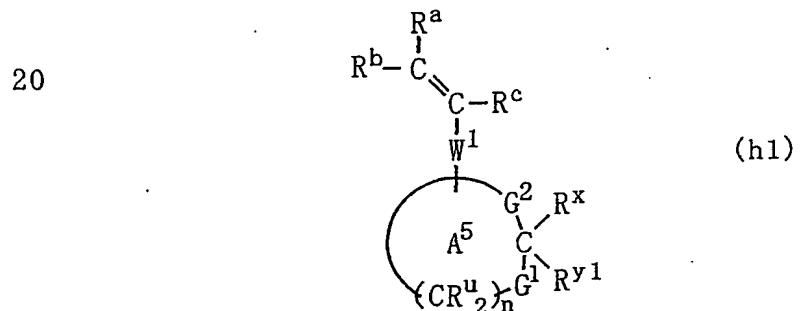
基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)で表される請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

34. 下記式 (n)



10 (式中、 A^5 は環を示し、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^u は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 W^1 は単結合又は連結基を示し、 n は2～25の整数を示す。 G^1 はヘテロ原子からなる連結基を示し、 G^2 は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、 G^1 が酸素原子の場合 G^2 はヘテロ原子からなる連結基である。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 A^5 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させて、下記式 (h1)

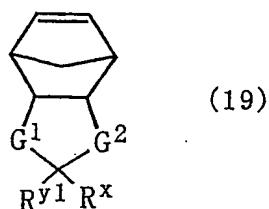


25 (式中、 R^x 、 R^y1 はフッ素原子含有基を示す。 A^5 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 n 、 G^1 、 G^2 は前記に同じ。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^u 、 W^1 、 A^5

環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していくてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

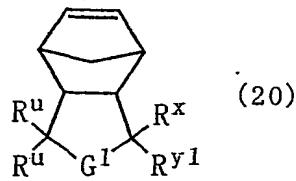
5 35. 下記式 (19)



10 (式中、R^x、R^{y1}はフッ素原子含有基を示す。G¹はヘテロ原子からなる連結基を示し、G²は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、G¹が酸素原子の場合はG²はヘテロ原子からなる連結基である。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していくてもよい)

で表される請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

15 36. 下記式 (20)

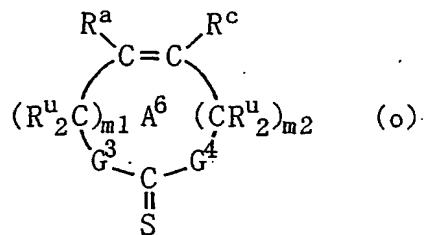


20 (式中、R^x、R^{y1}はフッ素原子含有基を示し、R^uは水素原子又は有機基を示す。G¹はヘテロ原子からなる連結基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していくてもよい)

で表される請求の範囲第1項又は第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

25 37. 下記式 (o)

5

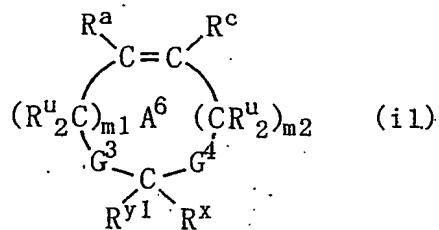


10

(式中、 A^6 は環を示し、 R^a 、 R^c 及び R^u は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 m_1 及び m_2 はそれぞれ0～2の整数を示す。 G^3 、 G^4 はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示す。 R^a 、 R^c 、 R^u 、 A^6 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成してもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させて、下記式 (i1)

15

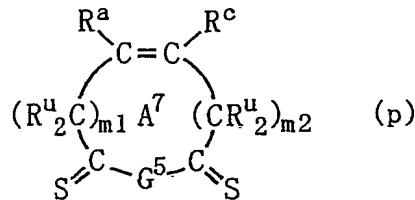


20

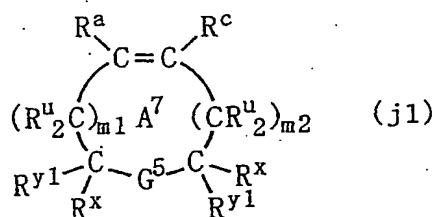
(式中、 R^y 、 R^{y1} はフッ素原子含有基を示す。 A^6 、 R^a 、 R^c 、 R^u 、 m_1 、 m_2 、 G^3 、 G^4 は前記に同じ。 R^a 、 R^c 、 R^u 、 A^6 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成してもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有单量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有单量体の製造法。

38. 下記式 (p)

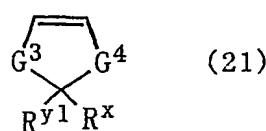


5 (式中、 A^7 は環を示し、 R^a 、 R^c 及び R^u は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $m1$ 及び $m2$ はそれぞれ0～2の整数を示す。 G^5 はヘテロ原子からなる連結基を示す。 R^a 、 R^c 、 R^u 、 A^7 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)
で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させて、下記式(j1)



15 (式中、 R^x 、 R^{y1} はフッ素原子含有基を示す。 A^7 、 R^a 、 R^c 、 R^u 、 $m1$ 、 $m2$ 、 G^5 は前記に同じ。 R^a 、 R^c 、 R^u 、 A^7 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有单量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有单量体の製造法。

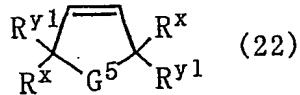
20 39. 下記式(21)



25 (式中、 R^x 、 R^{y1} はフッ素原子含有基を示す。 G^3 、 G^4 はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表される請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

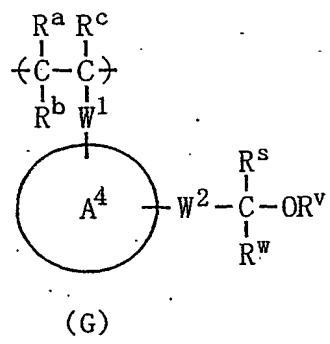
40. 下記式 (22)



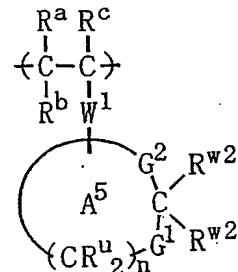
5 (式中、R^x、R^{y1}はフッ素原子含有基を示す。G⁵はヘテロ原子からなる連結基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表される請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

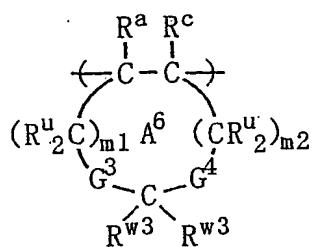
41. 下記式 (G)、(H)、(I) 又は (J) で表される繰り返し単位の少なくとも1種を含むフォトレジスト用高分子化合物。



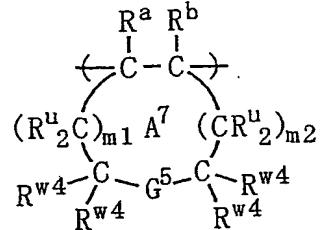
(G)



(H)



(I)



(J)

(式中、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷は環を示し、R^a、R^b、R^c、R^uは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。式 (G) におけるR^s、R^w及びR^vのうち少なくとも1つ、式 (H) における2つのR^{w2}のうち少なくとも1つ、式 (I) における2つのR^{w3}のうち少なくとも1つ、式 (J) における4つのR^{w4}のうち少なくとも1つは、それぞれ電子吸引

性基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。W¹は単結合又は連結基を示し、W²は連結基を示す。nは2～25の整数を示し、m1及びm2はそれぞれ0～2の整数を示す。G¹、G³、G⁴、G⁵はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示し、G²は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、G¹が酸素原子の場合はG²はヘテロ原子からなる連結基である。R^a、R^b、R^c、R^s、R^u、R^v、R^w、R^{w2}、R^{w3}、R^{w4}、W¹、W²、A⁴環を構成する炭素原子、A⁵環を構成する炭素原子、A⁶環を構成する炭素原子、A⁷環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

10 4 2. 請求の範囲第41項記載のフォトトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含む感光性樹脂組成物。

4 3. 請求の範囲第42項記載の感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布する工程、220nm以下の波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法。

4 4. 露光光としてF₂エキシマレーザー光を用いる請求の範囲第43項記載のパターン形成方法。

4 5. 請求の範囲第43項又は第44項記載のパターン形成方法によりパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C33/44, C07D313/06, C07D307/77, C07D317/42, C07D307/30, C07D339/06, C08F24/00, C08F32/00, G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C33/44, C07D313/06, C07D307/77, C07D317/42, C07D307/30, C07D339/06, C08F24/00, C08F32/00, G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	HUQUE, A. K. M. Fazlul et al., Synthesis of some substituted adamantane-2, 4-diones, J. Chem. Res., Synop., 1987, No. 7, p.214 especially, chemical compound Nos. 5,6,7	11 8-10,12-18
X A	SNATZKE, Guenther et al., Circular dichroism. LII. Synthesis and circular dichroism of some β -substituted adamantanones. III, Chem. Ber., 1972, Vol. 105 No. 1, pp.244-256 especially, chemical compound Nos. 5,8,15,16	11,15,17 8-10,12-14, 16,18
A	DUA, Suresh et al., Search for charge-remote reactions of even-electron organic negative ions in the gas phase. Anions derived from disubstituted adamantanes, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1998, No. 6, pp.1443- 1448	19-23
A	EP 157262 A1 (NIPPON OIL CO., LTD.), 09 October, 1985 (09.10.1985) & JP 60-195542 A & US 4751168 A	24-25,33, 41-45

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 February, 2002 (22.02.02)Date of mailing of the international search report
26 February, 2002 (26.02.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09530

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SHONO, Tatsuya et al., Electroorganic chemistry. 32. A facile transformation of ester groups to vinyl groups by the electroreductive method, Chem. Lett., 1978, No. 1, pp.69-72	24-25, 33
A	HARTKE, Klaus et al., Thio and dithio esters. XXV. (4+2) Cycloadditions with dithiooxalates, Liebigs Ann. Chem., 1980, No. 11, pp.1665-1676	35-36
X	LADURON, Frederic et al.,	26-28, 30, 39
A	Synthesis and reactivity of trifluorodithioacetates derived from trifluorothioacetamides, J. Prakt. Chem./Chem.- Ztg., 1997, Vol. 339 No. 8, pp.697-707, especially, chemical compound No. 28	29, 37
X	BURDON, J. et al.,	26-28, 30, 40
A	Highly fluorinated heterocycles. VII. Fluorination of 1,4-dioxane over cobalt trifluoride and potassium tetrafluorocobaltate(III). Fluorination of 1,4- oxathiane over potassium tetrafluorocobaltate(III), Tetrahedron, 1971, Vol.27 No.19, pp.4533-4551 especially, TABLE 7, No. XXII	29, 38
X	ITO, Hiroshi et al.,	26-29
A	Synthesis and preliminary evaluation of substituted poly(norbornene sulfones) for 193 nm lithography, Polym. Mater. Sci. Eng., 1997, No.77, pp.449-450 especially, Figure 1.	1-4, 19, 30-32
A	MORIHARA, Koichiro et al., Synthesis and evaluation of artificial taxoids with antitumor and multi-drug resistance reversing activities, Bioorg. Med. Chem. Lett., 1998, Vol. 8, No. 21, pp.2977-2982	1-5
X	JP 64-22866 A (Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd.),	7
A	25 January, 1989 (25.01.1989) (Family: none) especially, Claims and working examples	1-4, 6
X	VEDEJS, Edwin et al.,	26, 28, 30
A	Conformational effects on the 2,3-sigmatropic shift of sulfur-stabilized ylides and enolates involving bicyclic transition states, J. Org. Chem., 1979, Vol.44, No.18, p.3230-3238, especially, chemical compounds 1,2	27, 29, 34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09530

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09530

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

Claim describes groups (1) to (4) of inventions which groups each relate to compounds having a structural element in common:

(1) the part of claims 1-4 relating to compounds (b) and (c),
the part of claims 26-30 relating to compounds (h),
the part of claims 41-45 relating to compounds (H), and
claims 5-18, 24, and 34-36,

(2) the part of claims 1-4 relating to compounds (a), and
claims 19-23 and 25,

(3) the part of claims 26-30 relating to compounds (g),
the part of claims 41-45 relating to compounds (G), and
claims 31-33, and

(4) the part of claims 26-30 relating to compounds (i) and (j),
the part of claims 41-45 relating to compounds (I) and (J), and
claims 37-40.

There is no technical relationship among the groups of inventions involving a common special technical feature, and the groups of inventions are therefore not so linked as to form a single general inventive concept.

Accordingly, the number of inventions claimed in this international application is 4.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C07C33/44, C07D313/06, C07D307/77, C07D317/42, C07D307/30, C07D339/06, C08F24/00, C08F32/00, G03F7/039

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C07C33/44, C07D313/06, C07D307/77, C07D317/42, C07D307/30, C07D339/06, C08F24/00, C08F32/00, G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	HUQUE, A. K. M. Fazlul et al., Synthesis of some substituted adamantane-2, 4-diones, J. Chem. Res., Synop., 1987, No. 7, p. 214 特に化合物5, 6, 7	11 8-10, 12-18
X A	SNATZKE, Guenther et al., Circular dichroism. LII. Synthesis and circular dichroism of some β -substituted adamantanones. III, Chem. Ber., 1972, Vol. 105 No. 1, p. 244-256 特に化合物5, 8, 15, 16	11, 15, 17 8-10, 12-14, 16, 18

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 02. 02

国際調査報告の発送日

26.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4H 9049

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	DUA, Suresh et al., Search for charge-remote reactions of even-electron organic negative ions in the gas phase. Anions derived from disubstituted adamantanes, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1998, No. 6, p. 1443-1448	19-23
A	EP 157262 A1 (NIPPON OIL CO. LTD.) 1985.10.09 & JP 60-195542 A & US 4751168 A	24-25, 33, 41-45
A	SHONO, Tatsuya et al., Electroorganic chemistry. 32. A facile transformation of ester groups to vinyl groups by the electroreductive method, Chem. Lett., 1978, No. 1, p. 69-72	24-25, 33
A	HARTKE, Klaus et al., Thio and dithio esters. XXV. (4+2) Cycloadditions with dithiooxalates, Liebigs Ann. Chem., 1980, No. 11, p. 1665-1676	35-36
X	LADURON, Frederic et al.,	26-28, 30, 39
A	Synthesis and reactivity of trifluorodithioacetates derived from trifluorothioacetamides, J. Prakt. Chem./Chem. - Ztg., 1997, Vol. 339 No. 8, p. 697-707 特に化合物28	29, 37
X	BURDON, J. et al.,	26-28, 30, 40
A	Highly fluorinated heterocycles: VII. Fluorination of 1,4-dioxane over cobalt trifluoride and potassium tetrafluorocobaltate(III). Fluorination of 1,4-oxathiane over potassium tetrafluorocobaltate(III), Tetrahedron, 1971, Vol. 27 No. 19, p. 4533-4551 特にTABLE 7. のNo. XXII	29, 38
X	ITO, Hiroshi et al.,	26-29
A	Synthesis and preliminary evaluation of substituted poly(norbornene sulfones) for 193 nm lithography, Polym. Mater. Sci. Eng., 1997, No. 77, p. 449-450 特にFigure 1.	1-4, 19, 30-32
A	MORIHARA, Koichiro et al., Synthesis and evaluation of artificial taxoids with antitumor and multi-drug resistance reversing activities, Bioorg. Med. Chem. Lett., 1998, Vol. 8 No. 21, p. 2977-2982	1-5

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X A	JP 64-22866 A (大塚製薬株式会社) 1989.01.25 (ファミリーなし) 特に特許請求の範囲および実施例	7 1-4, 6
X A	VEDEJS, Edwin et al., Conformational effects on the 2,3-sigmatropic shift of sulfur-stabilized ylides and enolates involving bicyclic transition states, J. Org. Chem., 1979, Vol. 44 No. 18, p. 3230-3238 特に化合物1, 2	26, 28, 30 27, 29, 34

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT第17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をできる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲には、

- ① 請求の範囲1-4のうち化合物(b), (c)に関する部分、
請求の範囲26-30のうち化合物(h)に関する部分、
請求の範囲41-45のうち化合物(H)に関する部分、
請求の範囲5-18, 24, 34-36
- ② 請求の範囲1-4のうち化合物(a)に関する部分、
請求の範囲19-23, 25

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第II欄の続き

③請求の範囲26-30のうち化合物(g)に関する部分、

請求の範囲41-45のうち化合物(G)に関する部分、

請求の範囲31-33

④請求の範囲26-30のうち化合物(i), (j)に関する部分、

請求の範囲41-45のうち化合物(I), (J)に関する部分、

請求の範囲37-40

の構造要素を共有する化合物に関する発明群が記載され、それぞれの群の間は共通する特別な技術的特徴を含む関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

したがって、請求の範囲に記載されている国際出願の発明の数は4である。